

# ВІДНОВЛЮВАНО-ВОДНЕВА ЕНЕРГЕТИКА І ПАЛИВНІ КОМІРКИ



НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ

**ФУНДАМЕНТАЛЬНІ АСПЕКТИ  
ВІДНОВЛЮВАНО-ВОДНЕВОЇ ЕНЕРГЕТИКИ  
І ПАЛИВНО-КОМІРЧАНИХ ТЕХНОЛОГІЙ**

за загальною редакцією  
Ю.М. Солоніна

Київ  
ВИДАВНИЦТВО  
**КІМ**  
2018

УДК 620.22:[669.018.73+ 662.6/.9]”2016/2018”  
Ф 94

Редакційна колегія:

голова – академік НАН України Ю.М. Солонін  
відповідальний секретар – О.Г. Єршова

Члени редакційної колегії:

І.І. Білан, Т.В. Гудименко, Л.О. Ковальова

Друкується згідно з рішенням Наукової ради цільової комплексної програми наукових досліджень НАН України “Фундаментальні аспекти відновлювано-водневої енергетики і паливно-комірчаних технологій”

**Фундаментальні** аспекти відновлювано-водневої енергетики  
**Ф 94** і паливно-комірчаних технологій/ за загальною редакцією  
Ю.М. Солоніна. – К.: «КІМ», 2018. –260 с.

ISBN 978-617-628-070-5

Видання включає основні результати наукових досліджень, виконаних в провідних інститутах Національної академії наук України в рамках цільової комплексної програми наукових досліджень “Фундаментальні аспекти відновлювано-водневої енергетики і паливно-комірчаних технологій” на протязі 2016–2018 років. Монографія буде корисна фахівцям в галузі водневої енергетики.

УДК 620.22:[669.018.73+ 662.6/.9]”2016/2018”

ISBN 978-617-628-070-5

## ВСТУП

В розвинених країнах світу виконувалось і виконується багато програм, які ставлять за мету проведення наукових і науково-технологічних розробок для реалізації більш широкого впровадження водневих і паливно-комірчаних технологій. В рамках європейської програми Horizon 2020 на цей напрямок передбачено витратити протягом 2014–2020 років близько 665 млн. \$. Свої національні програми щодо водню і паливних комірок мають Німеччина, Франція, Англія, Скандинавія.

Мета цих програм – зробити водневий транспорт в Європі реальністю. Передбачається задіяти 200 легкових електромобілів на паливних комірках, 125 вантажних автомобілів, 25 нових водневих заправок в 10 країнах Європи. Окрім застосування на транспорті, водневі паливні комірки можуть використовуватись в якості резервного та аварійного живлення, енергозабезпечення окремих регіонів та садиб, для живлення портативної електроніки, персональних комп'ютерів та ін.

Визнано, що «спалювання» в паливних комірках дійсно є найбільш ефективним методом перетворення хімічної енергії водню в електрику. Водень і паливні комірки є ключовим питанням на шляху до створення економіки, що базується на чистій енергетиці, до зменшення шкідливих викидів в атмосферу, як передбачається у розвинених країнах, на 80% до 2050 року і зниження залежності від поставок імпортованих палив. Водночас це сприятиме диверсифікації вітчизняних джерел енергії і застосуванню сучасних енергоносіїв та технологій в усіх секторах економіки.

Україна після багатьох десятиріч залежності від імпорту традиційних енергоносіїв повинна сформулювати нове бачення нашого енергетичного майбутнього – широке використання вітчизняних відновлюваних ресурсів для отримання чистої енергії, зокрема у вигляді хімічної енергії водню, з метою енергозабезпечення не тільки транспортних засобів, але також окремих регіонів, підприємств, будинків і садиб. В останні роки все більшої популярності набувають розподілені системи генерації електричної енергії, тобто її виробництво для окремих невеликих міст, районів, будинків, садиб. В даному випадку водень, як унікальний енергоносіє, і паливні комірки здатні відіграти вирішальну роль в створенні систем автономного енергозабезпечення.

Чисті енерготехнології, які використовують в якості енергоносія водень, можуть гармонійно поєднуватись з системами, що базуються на відновлюваних джерелах енергії (ВДЕ), в першу чергу сонячної, вітрової, геотермальної та ін. Якщо послідовно стояти на позиції використання водню як найбільш ефективного, технологічного і чистого енергоносія, то і отримувати його треба використовуючи також чисте первинне джерело енергії, а саме, в першу чергу, сонце або вітер. Таким чином, маючи на увазі таке органічне поєднання відновлюваної енергетики та водневих технологій, можна говорити про відновлювано-водневу енергетику.

Європейські країни планують до 2020 року досягти використання ВДЕ на рівні до 20% від загального енергоспоживання. В Україні цей показник становить лише 2% при загальній потужності ВДЕ близько 650 МВт. В той же час Україна має унікальні можливості широкого використання ВДЕ. При загальному щорічному споживанні енергоресурсів на рівні 200 млн. т у.п. (умовне паливо) потенціал вітрової енергії на території України оцінюється в 20÷30 млн. т у.п. на рік, сонячної енергії – 400 млн. т у.п. на рік, відновлюваних ресурсів біомаси – 22 млн. т у.п. на рік.

Одним із недоліків основних видів ВДЕ, таких як сонячне випромінювання, вітер, є періодичність їх дії, або зміна інтенсивності як на протязі доби, так і впродовж року. Тому актуальним стає питання щодо акумулювання залишкової енергії і її подальша утилізація в період, коли інтенсивність зазначених джерел мінімальна. Використання водню в якості акумулятора енергії в даному випадку вважається найбільш перспективним.

Таким чином, для енергетичної та екологічної безпеки України у майбутньому актуальним є більш широке залучення нетрадиційних енергоносіїв, в першу чергу, водню, використання для його отримання ВДЕ, що не тільки сприятиме диверсифікації забезпечення енергоносіями як центральних так і особливо розподілених енергогенеруючих систем, але й відіграватиме важливу роль у створенні низько-вуглецевої національної економіки. Використання паливних комірок, що працюють на водні, який отримується на базі відновлюваних енергоресурсів, це шлях до майже повної відмови від викидів, що містять вуглець.

Щоб всього цього врешті рещт досягти, треба розуміти, що широке впровадження водневих технологій і паливних комірок потребує подальших фундаментальних та інженерних досліджень, створення новітніх матеріалів, процесів і технологій, а також реалізації низки демонстраційних проєктів.

Саме всім цим питанням і присвячена дана монографія. Вона буде корисна для фахівців, які працюють в галузі відновлюваної енергетики, опікуються проблемами акумулювання надлишкової енергії, розробляють сучасні воднево-кисневі паливні комірки та системи їх забезпечення воднем.

## ДОСЛІДЖЕННЯ І ОПТИМІЗАЦІЯ СИСТЕМ ОТРИМАННЯ ВОДНЮ ШЛЯХОМ ЗАСТОСУВАННЯ ЕЛЕКТРОЛІЗУ ВОДИ З ВИКОРИСТАННЯМ ЕНЕРГІЇ ВІТРУ, СОНЯЧНОЇ РАДІАЦІЇ ТА ГЕОТЕРМАЛЬНОЇ ЕНЕРГІЇ

Кудря С.О., Морозов Ю.П., Кузнецов М.П.

Інститут відновлюваної енергетики НАНУ, м. Київ-94, вул. Г. Хоткевича, 20А,  
geotherm@ukr.net

Використання відновлюваних джерел енергії для отримання водню передбачає використання електролізерів води. Серед відновлюваних джерел енергії перспективним для використання їх для отримання водню є сонячна, вітрова, а також геотермальна енергія. Обсяг отриманого водню, пропорційний спожитій електроенергії, визначатиметься інтегральним показником:

$$k_{\Sigma}^I = \alpha_1 \cdot k_w^{ef} + \alpha_2 \cdot k_s^{ef} + \alpha_3 \cdot k_g^{ef}, \quad (1)$$

де  $k_w^{ef}$ ,  $k_s^{ef}$ ,  $k_g^{ef}$  – коефіцієнти ефективності (використання встановленої потужності) вітрової, сонячної та геотермальної електростанцій відповідно;  $\alpha_1$ – $\alpha_3$  частка потужності відповідних джерел енергії.

Застосування електролізерів для виробництва водню вимагає забезпечення певних технічних умов. Зазвичай має бути забезпечений певний компроміс між робочою напругою, швидкістю виробництва водню та капітальними витратами. Оптимізація цих параметрів розпочинається ще на етапі проектування, при виборі обладнання та конфігурації енергосистеми, що забезпечує електроенергією процес електролізу. При цьому метою оптимізації можуть бути: забезпечення надійного живлення для створення належних умов експлуатації електролізного обладнання; ефективне використання всієї виробленої енергії, тобто мінімізація її втрат; максимальна комерційна привабливість, або мінімізація собівартості водню. Як правило, має вирішуватися багатокритеріальна задача оптимізації.

Що стосується споживаної потужності, то існують певні порогові значення для початку

процесу, а також максимально досяжна потужність як технічний параметр обладнання. Крім того, область стійкої роботи електролізера також лежить в певних межах. Процес електролізу вимагає дотримання ряду умов:

- продуктивність виробництва водню та чистота отриманого газу зростають зі збільшенням робочого струму. Отже, електролізер має експлуатуватись за наявності струму, що перевищує мінімально допустимий (звичайно рівний 25–40% номінального струму);
- робота електролізера повинна бути по можливості неперервною, щоб уникнути надмірної корозії електродів та небезпечної дифузії газів;
- слід уникати швидкої зміни струму, оскільки це сприяє зростанню внутрішнього спрацювання, появи домішок та втратам енергії [1].

Зазначені особливості формують вимоги до конфігурації та режиму роботи генеруючого обладнання. Однак змінна природа таких відновлюваних джерел енергії (ВДЕ), як сонце та вітер, ускладнює гарантоване забезпечення потрібних умов і тому потребує як спеціального підходу до розробки комбінованих енергосистем, так і вжиття додаткових заходів стабілізуючого характеру. Одним з таких заходів може бути використання контрольованих ВДЕ, таких як гідроелектрична чи геотермальна енергія. Змінний характер сонячних і вітрових ресурсів може бути частково компенсований їх поєднанням.

Комбіновані енергосистеми на базі ВДЕ досить ефективні в експлуатації на всій території

України. Завдяки акумулюванню енергії (особливо в літню пору стосовно сонячних станцій) можна досягти повної автономності таких об'єктів. Виробництво водню також може розглядатися як варіант акумулювання надлишкової енергії, з подальшою конвертацією в електроенергію через паливні комірки.

Можливі варіанти комбінованих систем: повністю автономні, сполучені з загальною енергосистемою, з накопиченням енергії чи без нього, з використанням лише ВДЕ чи у поєднанні з традиційними генераторами. Елементи комбінованої системи електропостачання можуть працювати в паралельному, послідовному або послідовно-паралельних режимах. Здебільшого застосовується паралельний режим, коли електроенергію виробляють одночасно всі елементи енергосистеми. Рекомендованим варіантом схеми приєднання може бути загальна шина постійного струму, а спільний інвертор забезпечуватиме передачу енергії до електромережі чи споживачів змінного струму (рис. 1). Тут споживачем може виступати електролізер, а традиційним генератором – геотермальна електростанція. Однією з головних переваг такої топології є можливість поєднання різних джерел генерації, які не зобов'язані працювати на постійній частоті і в синхронізмі. Напруга в шині постійного струму може бути встановлена фіксованою, а струм від кожного джерела регулюється незалежно.

Сумарна потужність може бути спрямована до споживача постійного струму, а при потребі також на спільний інвертор та/чи до акумуляторної батареї (для стабілізації напруги) [2]. Важливо, що електролізер може працювати безпосередньо від джерела постійного струму, зокрема фотоелектричних батарей, хоча допоміжне обладнання зазвичай потребує традиційного змінного струму. При відсутності по-

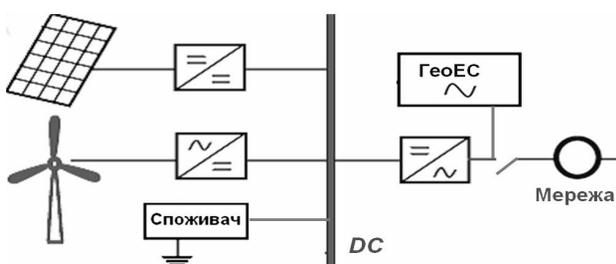


Рис. 1. Локальна енергосистема на базі ВДЕ

треби у змінному струмі така схема дозволяє мінімізувати витрати на обладнання та втрати енергії.

Концептуальний підхід до створення комбінованих енергосистеми на базі ВДЕ для виробництва водню потребує формування математичної моделі, що дозволила б врахувати імовірний характер енергоносія та існуючі обмеження при вирішенні задач багатокритеріальної оптимізації.

Розрахункові моделі, що описують сумісну роботу електролізера та електричних установок на базі ВДЕ (вітроустановки, фотомодулі) і інших джерел енергії, мають враховувати природні особливості надходження енергії, а саме випадковий характер такої енергії. При розгляді математичної моделі вітроустановки (ВЕУ) належить брати до уваги її енергетичну характеристику та сезонні погодні зміни. Це ж стосується роботи фотомодулів (ФМ). Резервні джерела живлення (геотермальна енергія, централізована електромережа, акумуляторні батареї як проміжне джерело) можуть вважатися детермінованими.

В загальному випадку робота енергосистеми, що містить ВЕУ, ФМ, акумуляторну батарею та споживача електроенергії, описується наступними математичними моделями.

Традиційна модель потужності фотомодуля:

$$P_{PV} = \eta_{PV} \cdot A_{PV} \cdot G_t, \quad (2)$$

де  $A_{PV}$  – площа фотопанелі ( $m^2$ );  $G_t$  – сонячна радіація ( $Вт/m^2$ );  $\eta_{PV}$  – коефіцієнт ефективності.

Модель вітроустановки задається кривою потужності  $P_w(V)$ , при цьому швидкість вітру  $V$  ( $м/с$ ) перераховується на висоту осі ротора. Використовується залежність виду:

$$P_w(V) = \begin{cases} p(V), & V \in (V_0, V_m) \\ 0, & V \notin (V_0, V_m) \end{cases} \quad (3)$$

Для акумуляторних батарей важливим є послідовність величин генерованої та споживаної енергії, тобто потужність як функція часу. Крім того, рівень заряду акумуляторів має обмеження:  $C_{bat\ min} \leq C_{bat}(t) \leq C_{bat\ max}$ .

Моделювання погодних факторів, а саме швидкості вітру, рівня сонячної радіації, тощо, можливе за наявності достатнього обсягу статистичних даних. Застосовується аналітичний опис або імітаційне моделювання. При аналітичному підході визначаються функції розподілу

випадкових величин. Якщо, наприклад, є потреба знайти імовірність того, що поточна потужність ВЕУ менша (або більша) певного значення  $P_0$ , то при відомій енергетичній характеристиці (3) ця імовірність дорівнює  $F(V_0)$  (або  $1-F(V_0)$ ), де  $P_W(V_0) = P_0$ . Таким чином можна визначити загальний обсяг часу, коли генерована потужність відповідає заданим умовам. Аналогічно використовується модель сонячної радіації.

Якщо споживання відбувається, коли генерована потужність знаходиться в певних межах, наприклад  $P_1 < P_L(t) < P_2$  [3], то незалежною змінною можна вважати поточне значення потужності, і при відомій функції розподілу власне потужності  $f_p(p)$  використання генерованої енергії можна описати таким чином:

$$E_0 = T \int_{P_1}^{P_2} p \cdot f_p(p) dp, \quad E_1 = T \int_{P_1}^{\infty} p \cdot f_p(p) dp, \\ E_2 = T \int_0^{P_1} (P_1 - p) \cdot f_p(p) dp, \quad (4)$$

де  $E_0$  – енергія, що безпосередньо використовується обладнанням;  $E_1$  – надлишкова енергія;  $E_2$  – дефіцит енергії, який має бути компенсований з інших джерел.

Імітаційний підхід до моделювання дозволяє отримати більш інформативний набір показників роботи енергосистеми. Імітація реального процесу випадкового поведіння енергосистеми при достатній кількості реалізацій дозволяє отримати майже повне уявлення про можливі випадкові події та недоліки енергосистеми.

Математична модель миттєвої потужності ВЕС та СЕС розглянута зокрема в [3]. Для моделювання застосовано представлення миттєвої потужності у вигляді осередненого значення для заданого сезону (трендової кривої), середньодобового значення як випадкової величини та поточних короткотермінових змін як випадкового процесу:

$$P(t) = w(t) + \sigma \cdot \varepsilon + U(t), \quad (5)$$

де  $w(t)$  – осереднена крива добового ходу;  $\sigma$  – стандартне відхилення середньодобових значень;  $\varepsilon$  – стандартна нормально розподілена випадкова величина;  $U(t)$  – випадковий процес, що стосується відхилень потужності від середньої в момент часу  $t$ .

Моделювання сонячної енергії виконується на тих же теоретичних засадах, що й вітрової [4]. Електрична потужність фотоелектричних установок пропорційна потужності сонячної радіації на одиницю поверхні, і ще залежить від навколишньої температури. Рівень сонячної радіації має осереднені за тривалий час показники та випадкову поточну складову. Зміна потужності може бути плавною з незначними флуктуаціями або стрибкоподібно змінюватися в відомих межах.

Для ілюстрації можливостей використання моделі енергосистеми як суми випадкових процесів (5) розглянемо в якості прикладу роботу автономної енергосистеми, що містить сонячну та вітрову електроустановку, акумулятор та споживача енергії (електролізер). Умови сонячної радіації характерні для широти Києва, літнього місяця, а швидкість вітру відповідає розподілу Вейбула, при середньому значенні 5 м/с. Прийнято початкові дані для номінальних потужностей: робоча потужність споживача в межах від  $P_1 = 2$  кВт до  $P_2 = 8$  кВт,  $P_{BEV} = P_{ФМ} = 8$  кВт. Якщо розглядати сумарну генеровану потужність, то середній рівень становить 4 кВт, а вироблена за добу енергія – близько 90 кВт-год, причому ВЕУ виробляє більше половини загальної енергії. Середні значення майже повністю знаходяться в межах робочих потужностей ( $P_1, P_2$ ), проте досить імовірними є реалізації зі значним відхиленням від зазначених рівнів. Надлишкова енергія як інтегральний показник в даному прикладі приблизно рівна недостатній. Але якщо брати до уваги тривалість дії певної потужності, то недостатня потужність ( $p < P_1$ ) має імовірність 0,40; робоча потужність (в межах  $P_1 \dots P_2$ ) – 0,42; надлишкова ( $p > P_2$ ) – 0,18. Якщо не користатися акумуляванням, 8–9% енергії буде втрачено як недостатньої для роботи обладнання, та 11–12% як надлишкової, тобто спожито лише 80% усієї генерованої енергії. Якщо передбачити акумулявання надлишкової енергії з подальшим її використанням, то з імовірністю 0,95 надлишкова потужність не перевищить 4 кВт. Максимально можливий накопичений протягом дня рівень енергії з імовірністю 0,95 становить 20 кВт-год, а середній рівень зарядки акумулятора – 5 кВт-год. Приблизно 45–50% часу протягом доби акумулятор не має заряду.

Оптимальне співвідношення окремих елементів в гібридних енергосистемах на основі ВДЕ визначається головним чином по економічних показниках, таких як чиста приведена вартість системи, собівартість енергії і т.д. Оскільки наявність енергоустановок ВДЕ, залежних від стану погоди, вносить невизначеність у роботу енергосистеми, то в якості додаткових умов вимагається певна надійність енергозабезпечення. Показники (індекси) надійності визначаються як імовірні величини типу (4).

Коректно поставлена екстремальна задача має містити цільову функцію, або критерій, рівняння стану та обмеження. Додатковими критеріями оптимізації можуть слугувати такі показники, як індекс втрати очікуваного навантаження, індекс втрати енергії та інші, які залежать від мінливої природи ВДЕ. Зазначені індекси адекватності енергосистеми можуть входити також до складу обмежень. Загалом ставиться задача пошуку мінімальної по вартості конфігурації енергосистеми, що задовольняла б попит при забезпеченні належної якості енергії.

Нехай задано обмеження в загальному вигляді:  $g(x, \omega) \leq 0$ , де  $x$  – аргументи задачі,  $\omega$  – деякі випадкові параметри з заданої множини. Неможливість, а іноді й недоцільність вимоги, щоб знайдене рішення задовольняло обмеження за будь-яких реалізацій випадкових параметрів  $\omega$ , спонукає накласти дещо менш жорсткі умови, зокрема допускати невиконання умов з певною ймовірністю. Наприклад, обмеження по імовірності:  $Prob\{g(x, \omega) > 0\} \leq \gamma$  або  $Prob\{g(x, \omega) \leq 0\} > 1 - \gamma$ , тобто імовірність події  $g(x, \omega) > 0$  не перевищує величину  $\gamma$ .

Представимо баланс потужності в автономній системі у вигляді функції від часу:  $P_{\Delta}(t) = P_{Ren}(t) - P_L(t)$ , де  $P_{Ren} = P_W + P_{PV}$  – генерована потужність вітру та сонця (ВЕУ та ФМ), що мають випадкову природу,  $P_L$  – потужність навантаження (споживання). Критерій оптимізації, виходячи з найбільш уживаних вимог до комплексних енергосистем на базі ВДЕ, може мати наступні формулювання.

1) Сумарна генерована енергія практично рівна спожитій, тобто мінімізується математичне очікування небалансу:  $M(P_{\Delta}) \rightarrow \min$  або  $M(P_{\Delta}) = 0$  (M-модель).

2) Небаланс потужності має бути якомога меншим: дисперсія  $D(P_{\Delta}) \rightarrow \min$  (D-модель).

3) Передбачено резервне джерело з заданим режимом роботи:  $P_{\Delta} = f_D(t)$  (A-модель).

4) Обмеження по надлишку енергії:  $\min(\max P_{\Delta})$ , або

5) обмеження по дефіциту енергії:  $\max(\min P_{\Delta})$  (MM-моделі).

6) Мінімізація вартості обладнання:  $\sum CxPx \rightarrow \min$ , де  $Cx$  – питома вартість, а  $Px$  – номінальна потужність відповідного обладнання. Такий критерій є детермінованим. Можливі і інші варіанти постановки задачі, залежно від мети та умов роботи системи [5]. Фізичні обмеження у вигляді рівнянь стану мають вигляд енергетичних характеристик для відповідних джерел типу (2) чи (3), і є детермінованими функціями випадкових величин.

Отже, ключова вимога при побудові комбінованої енергосистеми на базі ВДЕ – мінімізація неконтрольованого розкиду значень генерованої потужності при максимізації виробленої енергії.

Наведемо деякі результати синхронного поєднання фактичних даних щодо швидкості вітру (потужності ВЕУ) та рівня інсоляції (потужності ФМ), необхідних для вирішення задачі оптимізації. Для врахування фактора сезонності розглядаємо окремі місяці – січень, квітень, липень та жовтень, як середини відповідних пір року. В якості прикладу обрано метеорологічні показники 2016 року, спостережені в Запорізькій обл. [6].

Розглянемо спільну та роздільну роботу однакових за номінальною потужністю ВЕУ та ФМ, тобто  $\alpha_1 = \alpha_2$  відповідно до (1), сумарна потужність дорівнює 1 у.о. Середня потужність, середньоквадратичне відхилення (СКВ) та коефіцієнти кореляції потужностей ВЕУ й ФМ наведено в табл. 1.

Рівень інсоляції визначено за умови оптимального орієнтування ФМ, а вітер вимірювався на висоті близько 100 м (як для сучасних ВЕУ). Середнє значення сумарної потужності не співпадає з сумою потужностей ВЕУ та ФМ, оскільки осереднення по ФМ ведеться тільки впродовж світлового часу, а вітру та сумарної потужності – впродовж усієї доби. Розкид значень (тобто СКВ) при складанні двох випадкових величин помітно зменшується. Цьому сприяє також від'ємність коефіцієнта кореляції, хоча загалом ці величини можна

вважати слабо корельованими або ж незалежними.

Важливим показником є імовірності знаходження сумарної потужності в певних межах при різних конфігураціях вітро-сонячної генерації, тобто обмеження по імовірності. Так, при паритетних потужностях ВЕУ та ФМ імовірність малої потужності (менше 0,1 у.о.) становила від 19% часу (жовтень) до 28% (січень та липень), в середньому 24%. Натомість імовірність перевищення потужності 0,8 у.о. складала всього 2% часу у квітні та 3% у жовтні. Зазначимо, що як мала, так і висока потужність призводять до неоптимального використання обладнання, розрахованого для середніх показників.

Для перевірки адекватності математичної моделі сумісної роботи сонячної та вітрової електростанцій було співставлено результати моделювання та ретроспективного аналізу фактичних синхронізованих даних (табл.1). Порівняння вказує на високу збіжність результатів; розбіжності не перевищують 1,5–2,5%. Модель при цьому дещо завищує показники розкиду значень, що може бути обумовлене більшою кількістю реалізацій випадкового процесу (1000 модельованих діб проти 30–31 фактичних).

Розглянемо поєднання потужностей ВЕУ та ФЕС в різних пропорціях. Графічно результати моделювання зображені на рис. 2. Крім середньої потужності  $P_c$  та стандартних відхилень СКВ зображено їх відношення – коефіцієнт варіації:  $C_v = \frac{СКВ}{P_c}$ .

При врахуванні повної доби мінімальне СКВ середньорічних значень досягається при частці ВЕС на рівні 0,32 загальної потужності ВДЕ, а мінімум коефіцієнта варіації  $C_v$  відповідає частці  $w=0,56$ . Якщо враховувати лише ро-

бочі години (8.00–18.00), то мінімум по СКВ – коли частка вітру рівна 0,33 (практично без мін); по  $C_v$  – частка 0,38 (бо середня розрахункова потужність ФМ вища). Отже, якщо за критерій брати лише коефіцієнт варіації потужності як комбінований показник відхилень та середньої потужності, то мінімум досягається при частці ВЕС 0,56 від загальної номінальної потужності ВДЕ при цілодобовій роботі, та 0,38 для робочих годин. Що стосується окремих місяців, то взимку мінімум СКВ досягається при меншій частці ВЕС, влітку – при більшій.

На практиці споживання енергії не є постійним, і супроводжується випадковими коливаннями відносно осереднених значень. Зокрема, робота електролізера супроводжується потребою в допоміжному обладнанні, засобах освітлення та вентиляції, паралельним споживанням електроенергії суміжними користувачами. Розглянемо сумісні коливання рівнів генерування електричної енергії від ВДЕ та типового навантаження [7]. Предметом оптимізації є варіативність навантаження (абсолютна та відносна) залежно від частки ВДЕ в пропорції “ВЕУ/ФМ”, коли необхідно максимізувати заміщення традиційної енергії відновлюваною при мінімальних відхиленнях від графіка споживання. Нехай  $w$  – нормована (відносна) номінальна потужність ВЕУ, а  $s$  – відповідно ФМ, при цьому  $w+s=1$ . Перехід від встановленої (номінальної) до середньої робочої (або ефективної) потужності можливий введенням коефіцієнта використання встановленої потужності ( $K_{ввп}$ ). Так, якщо сумарна номінальна потужність ВДЕ рівна  $R$  (Renewable), а ефективна –  $r$  (relative), то

$$r = R(k_w w + k_s s) = R[k_w w + k_s (1 - w)], \quad (6)$$

де  $k_x$  –  $K_{ввп}$  відповідного ВДЕ, притаманний досліджуваному регіону та порі року. Тоді розв-

Таблиця 1.

Осереднені показники потужності ФМ та ВЕУ

Параметр	тип ВДЕ	січень	квітень	липень	жовтень
Середня потужність	ВЕУ	0,41	0,44	0,28	0,56
	ФМ	0,17	0,33	0,38	0,26
	спільно	0,24	0,32	0,26	0,35
СКВ	ВЕУ	0,33	0,36	0,27	0,37
	ФМ	0,22	0,28	0,28	0,25
	спільно	0,17	0,21	0,19	0,21
Кореляція ВЕУ та ФМ		-0,28	-0,08	-0,05	-0,15

’язками задачі оптимізації будуть  $\text{argmax}_{R,w} r$  та  $\text{argmin}_{R,w} D\{p_{ij}\}$  (двокритеріальна задача). Для коефіцієнта додаткової варіації прийнято:  $C_V = (\sigma_R - \sigma_0) / r$ , де  $\sigma$  – СКВ; індекс  $R$  стосується системи з ВДЕ, а  $0$  – “чиста” енергосистема;

$r$  – середня робоча (ефективна) потужність ВДЕ з урахуванням реального  $K_{\text{ВВП}}$ . Приклад варіативності для типового споживання при фактичних метеоданих зображено на рис. 3.

В якості обмеження може бути вимога не перевищувати певний рівень дисперсії. Тоді арбітражною зоною розв’язків буде крива горизонтального перетину поверхні відгуків (див. рис. 3) на заданій висоті. Однак природнішим виглядає обмеження не по дисперсії (чи СКВ), а по величині випадкових відхилень (флуктуацій) від графіка навантаження. Якщо таке обмеження задано як максимально допустиме відхилення, то з урахуванням імовірнісної природи ВДЕ воно може виконуватися з певною вірогідністю. В розглянутих прикладах розподіл відхилень можна вважати нормальним. Тоді обмеження по абсолютній величині відхилень ( $p_0$ ) можна перевести в обмеження по величині СКВ:

$$\sigma_{\max} = \text{arg} \{ \Phi(p_0 / \sigma) = \gamma \}, \quad (7)$$

де  $\Phi$  – інтеграл імовірності,  $\gamma$  – довірча імовірність. На графіку (рис. 3) це обмеження матиме вигляд кривої в горизонтальній площині, область під проекцією якої на координатну площину ( $w, R$ ) містить допустимі розв’язки. В такій постановці задача оптимізації стає детермінованою.

Результати аналітичного моделювання досить близькі до отриманих ретроспективним аналізом для синхронних даних. Значення для окремих місяців можуть мати більші відмін-

ності, проте середньорічні значення досить стійкі, що важливо, адже проектна експлуатація має тривати роками.

Гібридні енергосистеми, що використовують ВДЕ, мають особливості порівняно з традиційними енергосистемами. Ці особливості викликані в основному випадковою природою поведінки енергоносія, що накладає додаткові вимоги до забезпечення якості енергії. При цьому досягнення економічної ефективності обмежене технологічними особливостями та наявністю відповідного потенціалу ВДЕ, і потребує оптимального поєднання різнотипних джерел енергії. Оптимізація таких енергосистем можлива з урахуванням стохастичного характеру процесів як споживання, так і генерування енергії, і вимагає врахування специфічних показників (індексів) якості роботи. Вибір індексів залежить від поставленої мети при проектуванні чи організації роботи енергосистеми, а постановка задач оптимізації допускає різноманітні формулювання, відмінні від підходів до традиційної енергетики.

Оскільки ключовим показником, що визначає особливості використання відновлюваних джерел, є мінливий характер генерації електроенергії, наведений вище підхід передбачає зменшення варіативності та відповідно збільшення контрольованості процесу генерації. Додатковим засобом для збільшення контрольованості є введення контрольованих джерел енергії, здатних компенсувати (повністю чи частково) мінливу природу сонячної та вітрової енергії. Якщо орієнтуватися на відновлювані джерела енергії, то одним з варіантів є використання геотермальної енергії.

Згідно Директиви Європейського Союзу 2003/54/ЕС термін “геотермальна енергія” означає енергію, що була накопичена в формі

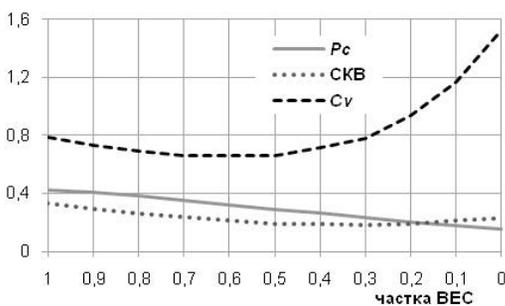


Рис. 2. Середньорічні показники для повної доби (відносні величини)

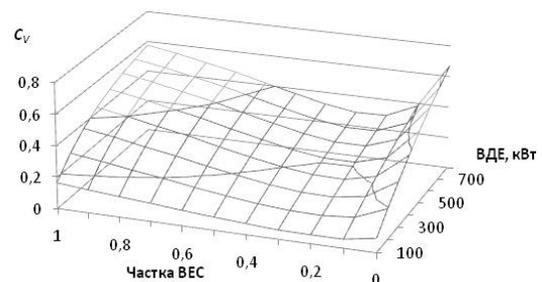


Рис. 3. Залежність додаткової варіативності  $C_V$  від ВДЕ

теплової енергії під шаром земної поверхні, тобто кількість теплоти, яка міститься в підземних шарах нижче поверхні Землі, становлять ресурси геотермальної або геотермічної енергії.

Геотермальні джерела енергії для отримання водню можуть бути використані в двох напрямках. Перший напрямок – це використання тепла верхніх шарів Землі для обігріву електролізера, що забезпечує його оптимальну роботу і сприяє підвищенню виробництва водню. Другий напрямок – це використання глибинної теплоти Землі для виробництва електроенергії і застосування її для роботи електролізера.

Використання теплоти верхніх шарів Землі проводиться шляхом застосування системи підземних теплообмінників, які вмонтовані в бурові вертикальні свердловини глибиною від 20 до 300 м. За конструкцією підземні теплообмінники поділяються на три типи, а саме: “труба в трубі”, гравітаційні теплові труби і U-подібні. Температура верхніх шарів Землі на глибині 20 м на території України дорівнює 9–11°C. Середня температура на глибині 300 м складає 14–15°C. Таким чином, завдяки використанню теплоти верхніх шарів Землі можна забезпечити необхідні вимоги, що стосуються температурного режиму роботи електролізера. За технічними даними ця температура повинна бути вище 7°C [8].

На території України розташовані геотермальні родовища двох видів: родовища пластового типу в артезіанських басейнах міжгірських і передгірських западин і родовища пластового типу у великих артезіанських басейнах платформного типу.

Аналіз фактичних даних вказує на те, що найбільш сприятливими умовами для формування геотермальних ресурсів характеризуються газові, газоконденсатні і частково нафтові родовища. Особливо це стосується виснажених газових родовищ, що обводнились під час експлуатації.

Газові родовища України розташовані у трьох нафтогазових провінціях: Східній (Дніпровсько-Донецька западина); Західній (Передкарпатський та Закарпатський прогини, Волино-Подільська область та Складчасті Карпати); Південній (Переддобрузька, Причорноморсько-Кримська та Індоло-Кубанська області).

Найбільш сприятливими геотермічними умовами характеризуються Передкарпатський (Львівська, Івано-Франківська, частково Чернівецька області) та Закарпатський (Закарпатська область) прогини, Дніпровсько-Донецька западина (Чернігівська, Полтавська, Сумська, Харківська, Дніпропетровська області), Степовий Крим та узбережжя Чорного моря (Херсонська та Одеська області).

Геотермальний градієнт на території України становить в Закарпатському внутрішньому прогині – 5°C/100 м, в Прикарпатському прогині – 2,3–3,5°C/100 м, в Дніпровсько-Донецькому артезіанському басейні – до 3°C/100 м та в Причорноморському артезіанському басейні – 2,5°C/100 м. Масове буріння освоєне до глибини 5000 м.

Світові тенденції розвитку водневих технологій показує, що для виробництва водню використовуються всі відновлювані джерела енергії, в тому числі геотермальна енергія. Це можна довести на прикладі аналізу патентів США та інших публікацій.

Наприклад, згідно з патентом США [9], електролізер для отримання водню та кисню використовується для оптимізації технологічних режимів роботи електростанцій за рахунок зміни пластового тиску, коефіцієнту продуктивності та дебіту геотермального теплоносія. Згідно з патентом [10] глибинний геотермальний генератор водню містить електролізер, розташований в глибокій свердловині і генератор гідравлічно з'єднаний з глибокої свердловиною і електрично з'єднаний з електролізером для подачі електричної енергії в електролізер. Газоподібний кисень можна зберігати або випускати в атмосферу, а газоподібний водень пропускають через газопереробну систему.

Вирішено задачу вдосконалення системи роботи геотермальної електростанції з використанням водню, який утворюється в електролізері, пропнується за допомогою ефекту “газліфту” видобувної свердловини, в якій за рахунок спорядження її електролізером відбувається отримання водню, його накопичення для подальшого використання, та стимулювання дебіту геотермальної свердловини для підвищення енергетичних показників геотермальної електростанції.

Газліфт – ефект під’єму рідини за рахунок енергії змішаного з нею газу під тиском. При запуску свердловини газліфтом регулюють темп подачі газу для забезпечення допустимого значення швидкості руху потоку через насос, або компресор. Це запобігає засміченню насоса, забезпечує підтримання заданої робочій характеристики та подовжує термін служби занурювального обладнання.

Пропонується система використання водню для підвищення енергетичних показників геотермальної електростанції. Система містить турбіну, яка використовує тепло термальної води, проміжний теплообмінник, в якому нагрівається теплоносія, що використовується для роботи електрогенератора, електролізер, який використовує електроенергію від геотермальної електростанції, відстійник, в якому відбувається відокремлення газу від води, фільтр тонкої очистки, ресивер, для накопичення водню, компресор, для під’єму геотермальної води зі свердловини. Суміш термальної води та газу з геотермальної свердловини направляється в відстійник, який забезпечує відокремлення газу від води, його накопичення в ресивері, по-друге, за допомогою відокремленого газу проводиться догрів термальної води, яка використовується в геотермальній електростанції для виробництва електроенергії; і водень, який утворюється в електролізері, закачується в свердловину за допомогою компресору через погрузну трубку, яка розташована в свердловині на глибині, що забезпечує інтенсифікацію дебіту свердловини за допомогою ефекту “газліфту”. Завдяки фільтру тонкого очищення, в якому конструктивно технологічними змінами забезпечується очищення фільтруючих елементів, підвищується якість очищення геотермальної води.

Таким чином, в системі за допомогою електролізера відбувається отримання водню, який використовується для стимулювання дебіту геотермальної свердловини з застосуванням ефекту “газліфту”, який забезпечує інтенсифікацію дебіту свердловини та дає можливість підвищити енергетичні показники геотермальної електростанції.

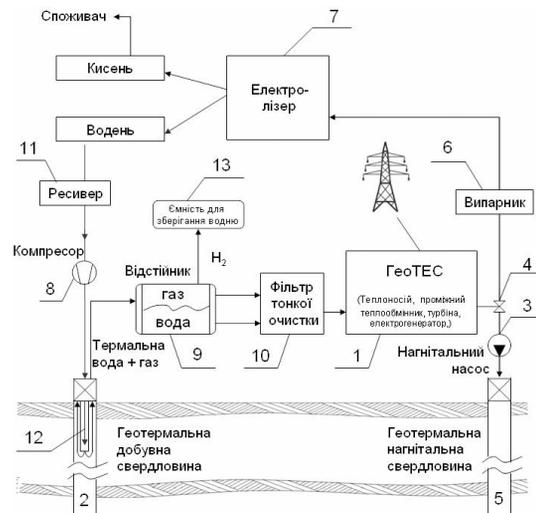
Електролізер високого тиску дозволяє отримати водень і кисень тиском 15–30 МПа. Такий тиск може бути використаний для його на-

гнітання на глибину від 1500 до 3000 м, що дає можливість його ефективного використання в режимі “газліфту” [11].

Система використання водню для підвищення енергетичних показників геотермальної електростанції зображена на рисунку 4.

В таблицях 2 та 3 приведено відповідно технічні показники і техніко-економічні розрахунки спорудження геотермальної електростанції для двох варіантів системи видобування геотермальних ресурсів, а саме для однієї пари та дванадцяти пар свердловин. Система видобування являє собою типову схему геотермальної циркуляційної системи, яка містить підземний проникний шар та добувну і нагнітальну свердловини. Властивості підземного проникного шару і вихідні гідро-геотермічні характеристики прийняті на підставі фактичних даних по випробуванню свердловин в районі Львівської області. Вартість бурової свердловини визначається на підставі аналогічних свердловин в цьому районі, вартість наземного обладнання на підставі аналізу існуючих геотермальних електростанцій.

З наведеної таблиці 3 можна зробити висновки, що збільшення кількості свердловин покращує техніко-економічні показники геотер-



**Рис. 4.** Система використання водню для підвищення енергетичних показників геотермальної електростанції: 1 – ТЕС, 2 – добувна геотермальна свердловина, 3 – нагнітальний насос, 4 – вентиль, 5 – нагнітальна геотермальна свердловина, 6 – випарник, 7 – електролізер, 8 – компресор, 9 – відстійник, 10 – фільтр тонкої очистки, 11 – ресивер, 12 – погрузна трубка, 13 – ємність для зберігання водню

Таблиця 2.

Технічні показники ГеоТЕС

Показник	Розмірність	Варіанти	
		1 пара свердловин	12 пар свердловин
<b>Вихідні дані</b>			
Глибина свердловин	м	3700	3700
Температура флюїду на поверхні	°С	135	135
Густина флюїду	кг/м <sup>3</sup>	1031	1031
Вміст метану	нм <sup>3</sup> /м <sup>3</sup>	1	1
Об'ємна витрата флюїду	м <sup>3</sup> /год	250	3000
Масова витрата флюїду	кг/с	71,6	859,2
Кількість пар свердловин	шт.	1	12
<b>Технічні характеристики розрахункові</b>			
Питома потужність бінарної турбіни нетто*	кВт/кг/с	32,1	33
Номінальна потужність	кВт	2300	27600
Коефіцієнт використання встановленої потужності	%	0,95	0,95
Річний відпуск електричної енергії	тис. кВт·год	17476	209714

Таблиця 3.

Економічні характеристики ГеоТЕС

Показник	Розмірність	Тип ГеоТЕС	
		Бінарна на хладоні R134a (1 пара свердловин)	Бінарна на хладоні R134a (12 пар свердловин)
Розрахунковий термін служби	років	40	40
Питома вартість наземного обладнання	\$/кВт	3500	2000
Інвестиції у наземне обладнання	\$ млн	8,05	55,2
Інвестиції у підземне обладнання	\$ млн	5,4	64,8
<b>Інвестиції, всього</b>	<b>\$ млн</b>	<b>13,45</b>	<b>120</b>
<b>Питомі капіталовкладення</b>	<b>\$/МВт</b>	<b>5,8</b>	<b>4,3</b>
Капітальна складова вартості електроенергії	\$/МВт·год	20,3	14,31
Експлуатація і ремонти	\$/МВт·год	10,18	2,61
Інші витрати (1%)	\$/МВт·год	0,10	0,03
<b>Собівартість електроенергії</b>	<b>\$/МВт·год</b>	<b>30,58</b>	<b>16,94</b>
<b>Зелений тариф</b>	<b>\$/МВт·год</b>	<b>170</b>	<b>170</b>
Балансовий прибуток	\$/МВт·год	139,42	153,06
Валовий прибуток річний	\$ млн	2,44	32,10
Термін простої окупності	років	5,52	3,74
Вартість отримання водню	\$/нм <sup>3</sup>	0,124	0,068

мальної електростанції. Питома вартість наземного обладнання значно знижується, а собівартість електроенергії, що відпускається, майже в два рази нижча, ніж варіант з однією парою свердловин. Вартість отриманого водню складає від 0,124 \$/нм<sup>3</sup> до 0,068 \$/нм<sup>3</sup>.

Попередні дослідження показали, що використання вітрових електроустановок дозволяє отримати водень собівартістю 0,6 €/нм<sup>3</sup> без урахування продажу електроенергії та 0,4 €/нм<sup>3</sup> з урахуванням. Результати досліджень Національної лабораторії відновлювальної енергети-

ки NREL (США) показали, що собівартість водню становить 4–6 \$/кг [12]. Аналогічні результати для інтегрованих в мережу вітро-водневих систем отримано в Туреччині. Собівартість водню сягає 4–9 \$/кг, більші значення відповідають ВЕУ з низькими (12 м) вежам, суттєвим є також вплив їх вартості. Натомість для автономних систем отримано значення в межах 12–22 \$/кг. Отже, за матеріалами різних досліджень собівартість водню для інтегрованих з мережею систем варіює в межах 4–9 \$/кг залежно від висоти ВЕУ, тобто її енергетичної ефективності, з перспективою зниження за рахунок вдосконалення технологій. Для автономних систем собівартість водню принаймні удвічі вища.

Виробництво водню за рахунок використання відновлюваних джерел енергії становить 0,068 \$/нм<sup>3</sup>.

Відносно економічних факторів можна зазначити, що тенденції зниження вартості обладнання ВДЕ призвело до вирівнювання рівнів капітальних витрат у сонячній та вітрової енергетиці, а впровадження аукціонних механізмів веде до вирівнювання вартісних показників електроенергії. За цих умов оптимізація по варіативності генерації, а отже мінімізація витрат на балансування енергії, стає не лише технологічним, а й економічним фактором.

## REFERENCES

### [СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ]

1. J.G.Clua at al. Control of a grid-assisted wind-powered hydrogen production system // *International Journal of Hydrogen Energy* – 2010, v.35. – P.5786–5792.

2. R.Al Badwawi, T.K.Mallick. A Review of Hybrid Solar PV and Wind Energy System // *Smart Science* – 2015, v.3, №3. – P.127-138.

3. Кузнєцов М.П. Деякі особливості автономної роботи вітрової та сонячної електростанцій // *Відновлювана енергетика* – 2016, №2. – С.15-21.

4. Кузнєцов М.М. Моделювання спільної роботи вітрової та сонячної електростанцій // *Відновлювана енергетика*. – 2016, № 1. – С.12-16.

5. Кузнєцов М.П., Лисенко О.В., Мельник О.А. Особливості стохастичної оптимізації гібридних енергосистем на базі ВДЕ // *Відновлювана енергетика*. – 2018, № 2. – С.5-16.

6. Кузнєцов М.П. Побудова математичної моделі режиму споживання електроенергії // *Відновлювана енергетика*. – 2017, № 4. – С.33-42.

7. Лисенко О.В. Оцінка випадкових властивостей рівнів споживання електроенергії // *Відновлювана енергетика*. – 2018, № 1. – С.26-35.

8. В.В. Соловей, Н.Н. Зипунников, А.А. Шевченко. Исследование эффективности электродных материалов в электролизных системах с раздельным циклом генерации газов // *Проблемы машиностроения*. – 2015. – Т. 18, № 2. – С. 72-76.

9. Патент 7331179 B2 US, F03G 7/00. System and method for production of hydrogen / Chellappa Balan, Michael John Bowman, Daniel Preston Smith, Charles Max Byrd; заявник та патентовласник General Electric Company; заявл. 30.09.2004; опубл. 19.02.2008.

10. Патент 2006/0011472 A1 US, C25D 17/00. Deep well geothermal hydrogen generator / Timothy J. Flick; заявник та патентовласник Timothy J. Flick; заявл. 19.07.2004; опубл. 19.01.2006.

11. В.В. Соловей, А.А. Шевченко, И.А. Воробьева, В.М. Семикин, С.А Коверсун. Повышение эффективности процесса генерации водорода в электролизерах с газопоглощающим электродом // *Вестник Харьковско-го национального автомобильно-дорожного университета*. – 2008. – № 43. – С. 69-72.

12. J.Levane, B.Kroposki, G.Sverdrup. Wind Energy and Production of Hydrogen and Electricity – Opportunities for Renewable Hydrogen. Conference Paper NREL/CP-560-39534. – 2006.

## RESEARCH AND OPTIMIZATION OF HYDROGEN PRODUCTION SYSTEMS BY USING ELECTROLYSIS OF WATER USING WIND ENERGY, SOLAR RADIATION AND GEOTHERMAL ENERGY

Kudrya S., Morozov Yu., Kuznetsov M.

Optimization of the parameters of hydrogen production systems by electrolysis of water using wind energy, solar radiation and geothermal energy of flooded gas fields, which take into account the technical and technological characteristics of such systems, the existing fund of flooded gas fields and their infrastructure, is carried out by mathematical modeling of these systems taking into account multi-year data meteorological observations and hydrogeological and geothermal data of the State Information Geological Fund of Ukraine. The task of the work is to develop a new method for mathematical modeling of hydrogen reception systems by using electrolysis of water using wind energy, solar radiation and geothermal energy, which will allow to determine the economic parameters of the considered variants of hydrogen production.

Based on the research carried out, the mathematical model of hydrogen production systems using electrolysis of water with the use of renewable energy sources was substantiated and developed, variation calculations were made at different conditions of the placement of such systems, technological schemes were developed, parametric calculation and technical and economical calculations of the systems were carried out, the objects of their construction.

The results of the work can be used to develop a feasibility study for hydrogen production systems by using electrolysis of water using wind power, solar radiation and geothermal energy.

# РОЗРОБКА БІОТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВОДНЮ ПРИ МАКСИМАЛЬНІЙ ДЕСТРУКЦІЇ ХАРЧОВИХ ВІДХОДІВ

Таширев О.Б.<sup>1</sup>, Говоруха В.М.<sup>1</sup>, Гаврилюк О.А.<sup>1</sup>, Сіома І.Б.<sup>1</sup>, Матвєєва Н.А.<sup>1</sup>,  
Таширева Г.О.<sup>1</sup>, Ястремська Л.С.<sup>2</sup>, Белікова О.Ю.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Інститут мікробіології і вірусології ім. Д.К. Заболотного Національної академії наук України,  
03143, м. Київ, вул. Заболотного 154, tach2007@ukr.net

<sup>2</sup>Національний Авіаційний Університет, проспект Космонавта Комарова 1, Київ, 02000

## Вступ

Мікроорганізми-продуценти водню були відкриті Луї Пастером у 1861 році [1]. Саме клостридії ознаменували епохальне відкриття нового явища у біології – анаеробіозу. За визначенням Луї Пастера “Анаеробіоз – це життя без кисню”. Починаючи з 1861 року, і до початку Першої світової війни вивчення анаеробних мікроорганізмів набуло широкого розповсюдження у всій Європі, а також у Росії [2]. Подальше вивчення фізіології та метаболізму облигатно анаеробних мікроорганізмів здійснювали його послідовники Кальмет, Негр, Боке [3], Плотц та Желозо [4].

Наприкінці XIX та на початку XX століть дослідження анаеробних мікроорганізмів проходили переважно у напрямі вивчення зброджування вуглеводів [3]. Проте Перша та Друга Світові Війни спонукали мікробіологів детально вивчати патогенні клостридії-збудники гангрен та інших раневих інфекцій, що пов'язані з бойовими діями [5, 6].

У другій половині XX століття анаеробні метанутворювальні мікробні угруповання набули широкого застосування знешкодження астрономічних обсягів органічних сполук, що накопичувались в результаті господарювання людини. З огляду на той факт, що первинною фазою метанового бродіння є гідроліз високомолекулярних сполук (полімерів) так званими первинними анаеробами, були розпочаті детальні дослідження закономірностей їх метабо-

лізму, до яких відносяться і воденьсинтезувальні клостридії [7, 8, 9].

Проте у подальшому дослідження клостридій та інших первинних анаеробів отримало несподіваний поворот. На початку XXI століття гостро постало питання про отримання екологічно чистих енергоносіїв. Підписання багатьма країнами світу Кіотського протоколу передбачало впровадження масштабних заходів щодо зменшення викидів парникових газів в атмосферу [10]. Метан і є тим парниковим газом, викиди якого до атмосфери визначили неприпустимим. Крім того, було визнано стратегічно важливим на світовому рівні необхідність розвитку водневої енергетики. Дійсно, молекулярний водень є екологічно безпечним енергоносієм, тому що при його згоранні утворюється тільки вода [11, 12]. Крім того, водень є набагато ефективнішим енергоносієм у порівнянні з метаном та іншими видами вуглеводневого палива [13]. Ще більш перспективним є використання водню для його трансформації електроенергію у паливних комірках. На загальноприйнятій думку, водень є основою енергетики майбутнього [12].

Проте, за висловом Луї де Бройля “Кожен успіх наших знань породжує більше проблем, ніж вирішує їх”. На теперішній час стратегічно важливою проблемою є отримання у промислових об'ємах дешевого H<sub>2</sub>. Вочевидь, електроліз води є економічно збитковим процесом. Інші технології отримання водню (наприклад, крекінг органічних сполук, плазменні техноло-

гії) є ефективними, проте неминуче призводять до системного та масштабного забруднення довкілля вторинними токсичними продуктами. Так, при крекінгу рослинних і тваринних полімерів неминуче утворюються оксиди азоту, фосфору та сірки. При контакті з атмосферою вологою ці оксиди утворюють високодисперсні аерозолі кислот. Зараз існують сорбційні технології знешкодження цих продуктів, але вони є або малоефективними, або високовартісними [11, 12, 14, 15].

На відміну від зазначених методів технології отримання біоводню, біологічні методи є найбільш перспективними. Так, джерелом (субстратом) отримання біоводню є величезні об'єми органічних відходів, що пов'язані із життєдіяльністю людини. До них відносяться відходи мегаполісів (змішані харчові відходи та ін.), відходи численних харчових виробництв, консервні та овочепереробні підприємства, сільськогосподарські відходи рослинництва і тваринництва [12, 16]. Вони потребують створення промислових технологій їх знешкодження, а постійне їх продукування гарантує поповнення сировини. У разі поєднання процесів знешкодження відходів з отриманням  $H_2$  одночасно вирішується принаймні дві стратегічні проблеми світового рівня: знешкодження екологічно небезпечних (токсичних) відходів та стабільне і потужне отримання екологічно чистого енергоносія  $H_2$ . Ще однією позитивною ознакою водневого зброджування органічних відходів є відсутність вторинних токсичних продуктів. Так, якщо при термокрекінгу органічних сполук утворюються оксиди фосфору, азоту і сірки, то при водневому бродинні ці сполуки втягуються у мікробний метаболізм та накопичуються у мікробній біомасі. З огляду на викладене біоводневі технології є стратегічно важливими та найбільш перспективними для майбутнього людства [11, 12, 14, 15].

Проте розробка біотехнологій синтезу  $H_2$  із змішаних органічних відходів має ряд методологічних проблем. До них відносяться такі.

1. Змішані органічні відходи (зокрема, харчові) складаються з багатьох класів органічних сполук – твердих полімерів (білки, целюлоза, лігнін та ін.), високомолекулярних розчинних сполук вуглеводів, білків, органічних кислот і спиртів. Саме тому селекція мікробного угру-

повання, що забезпечує швидке та ефективне водневе зброджування всіх згаданих сполук становить значну методологічну проблему.

2. Змішані органічні відходи є концентратом субстратів, і їх спонтанна (неконтрольована) мікробна деструкція призводить до швидкого утворення широкого спектру концентрованих токсичних сполук: сірководню, аміаку, жирних кислот [17, 18]. Тому необхідним є контролювання процесу зброджування відходів та підтримка оптимальних значень *інженерно-технологічних параметрів (ІТП)* ферментації.

3. Для розробки новітніх біотехнологій отримання  $H_2$  необхідно детально вивчити процес анаеробної деструкції змішаних органічних відходів, створити узагальнюючу модель метаболічних шляхів деструкції органічних сполук анаеробними мікробними угрупованнями та на її основі розробити біотехнологічний алгоритм контролю та регуляції базових ІТП водневих біотехнологій. До них віднесено такі: рН, редокс-потенціал культуральної рідини, температура, розмір часток відходів, швидкість та частота масообміну, співвідношення об'ємів твердої (відходів) та рідкої фаз (води), конструкція ферментера, склад воденьсинтезувального мікробного угруповання, тип регуляторів мікробного метаболізму та ін.

Протягом 20 років нами досліджувалися закономірності водневого зброджування як окремих органічних сполук, так і змішаних органічних відходів окремими штамами та мікробними угрупованнями анаеробних мікроорганізмів. Завдяки цим дослідженням нами розроблено теоретичну модель та біотехнологічний алгоритм ефективного та швидкого зброджування екологічно небезпечних органічних відходів з отриманням молекулярного водню – до 50 % у газовій фазі.

Отже,  $H_2$  є високоенергетичним, екологічно чистим та найбільш перспективним енергоносієм серед джерел альтернативної енергії. Найбільш рентабельним напрямком його промислового отримання є мікробне зброджування органічних речовин, оскільки екологічно небезпечні тверді змішані харчові відходи мегаполісів є дешевим та постійно поновлюваним субстратом для мікробного синтезу  $H_2$ .

Тому метою нашої роботи була розробка оптимального режиму зброджування екологічно

небезпечних змішаних харчових відходів з отриманням екологічно чистого енергоносія  $H_2$ .

### Матеріали і методи

Для досліджень закономірностей водневого зброджування *змішаних харчових відходів* (ЗХВ) та оптимізації ІТП ферментації використовували горизонтальний ферментер з об'ємом робочої камери 20 л (рис. 1А).

Діючою основою біотехнології є розроблений нами *гранульований мікробний препарат* (ГМП) (рис. 1Б). Він містить активні водень-синтезувальні мікроорганізми та регулятори їх метаболізму. Основними перевагами ГМП є простота його виготовлення, зберігання та застосування. Висока активність метаболізму мікроорганізмів дозволяла швидко зброджувати широкий спектр субстратів з інтенсивним синтезом  $H_2$ .

Для ефективного зброджування відходів використовували *регулятори мікробного метаболізму* (РММ). Комплекс водорозчинних сполук, що швидко компенсують негативну дію мікробних екзометаболітів, становив основу РММ-1. входить. РММ-2 включав комплекс нерозчинних сполук, що забезпечував зменшення токсичності екзометаболітів у міру їх накопичення у культуральному середовищі.

Універсальним експрес-індикатором мікробного метаболізму слугував 0,1% розчин бромтимолблау (БТБ). Він використовувався як редокс-індикатор, адже при  $E_h < -200$  мВ ( $pH = 6,0 \dots 7,8$ ) знебарвлювався. Крім того, його застосовували одночасно як pH-індикатор: за  $pH > 7$  він забарвлювався у синій колір,  $pH = 7$  – у зелений,  $5 < pH < 6$  – у жовтий, а за  $pH < 5$  – у жовтогарячий.

Оптимізацію ІТП проводили, використовуючи суміш харчових відходів у рівному ваговому співвідношенні. Відходи включали широкий спектр органічних сполук рослинного і тваринного походження: сирі картопля, огірки, капуста, помідори, кабачки, морква, яблука, петрушка, куряче філе, ва-

рені картопля, куряче філе, локшина, хліб. Відходи подрібнювали до розміру ребра 1–2 см.

Пастеризовану протягом 10 хв. суміш відходів охолоджували, завантажували до робочої камери ферментера та заливали водопровідною водою. Потім додавали 20 г гранульованого мікробного препарату (ГМП), 140 г РММ-2 та 300 мл індикатора БТБ.

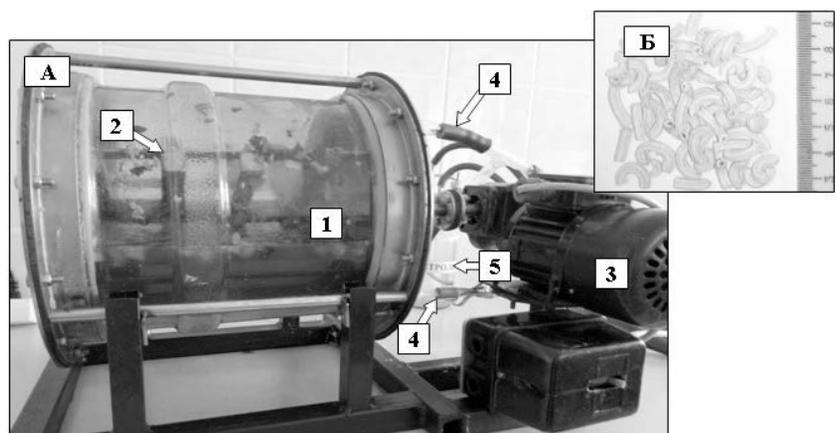
Ферментер герметично закривали, по-слідовно приєднавши газ-контролер та газгольдер. Ферментацію проводили за температури  $30^\circ C$ . За необхідності періодично вносили РММ-1.

Контроль ефективності процесу здійснювали за наступними показниками: pH, редокс-потенціал ( $E_h$ , мВ), об'єм синтезованого газу; склад синтезованого газу.

Крім колориметричного контролю за допомогою БТБ, показники pH і редокс-потенціалу культуральної рідини визначали потенціометричним методом (pH-метр-міллівольтметр "pH-150 МА"). Показник pH визначали пористим скляним електродом ЭСК-10603/4, а  $E_h$  – вимірювальним платиновим електродом ЭПВ-1 і хлорсрібним електродом порівняння ЭВЛ-1МЗ.

Об'єм синтезованого газу визначали за об'ємом води, що було витиснуто з газгольдера у прийомний колектор.

Склад синтезованого газу аналізували на газовому хроматографі ЛХМ-8-МД [19] за пло-



**Рис. 1.** А – Установа для зброджування змішаних харчових відходів (1 – робоча камера ферментера; 2 – лопасті для перемішування відходів; 3 – мотор для перемішування відходів, 4 – штуцери для внесення регуляторів, відбору культуральної рідини та відведення синтезованого газу, 5 – газ-контролер, до якого послідовно приєднаний газгольдер; Б – Загальний вигляд гранульованого мікробного препарату для водневого зброджування змішаних харчових відходів

щею піків її компонентів. Хроматограф обладнаний двома сталевими колонками – одна (I) для аналізу  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$  і  $CH_4$ , друга (II) – для аналізу  $CO_2$ . Параметри колонок: I –  $l = 3$  м,  $d = 3$  мм, з молекулярним ситом 13X (NaX); II –  $l = 2$  м,  $d = 3$  мм, з носієм Porapak-Q; температура колонок + 60 °С, температура випарювача + 75 °С, температура детектора (катарометра) + 60 °С, струм детектора – 50 мА. Газ-носієй – аргон, швидкість потоку газу – 30 см<sup>3</sup>/хв.

Про завершення ферментації свідчили: деструкція часток відходів, стабілізація рН та редокс-потенціалу середовища, припинення синтезу газу, зменшення концентрації  $H_2$ .

Ефективність водневого зброджування ЗХВ підвищували за рахунок оптимізації частоти перемішування відходів  $N$  – співвідношення тривалості перемішування до тривалості паузи, та співвідношення маси рідкої та твердої фаз (вода – тверді відходи) –  $R$ . Це дозволяло підтримувати оптимальні значення рН та редокс-потенціалу середовища.

Оптимальний режим масообміну визначали у трьох варіантах: 1). відсутність перемішування; 2). 0,5 хв. перемішування / 60 хв. паузи; 3). 15 хв. перемішування / 30 хв. паузи. Швидкість обертання лопастей ферментера становила 24 оберти/хв.

Оптимальне співвідношення відходів до води визначали у трьох варіантах: 1). 1:1 (2 кг відходів: 2 кг води); 2). 1:3 (2 кг відходів: 6 кг води); 3). 1:6 (1 кг відходів: 6 кг води).

Ефективність ферментації оцінювали за наступними ІТП.

*Тривалість зброджування (Т, доби)* – час деструкції відходів з моменту їх завантаження у ферментер до максимальної деструкції відходів та припинення процесу бродіння (припинення синтезу газу, зменшення концентрації водню в газовій суміші та ін.).

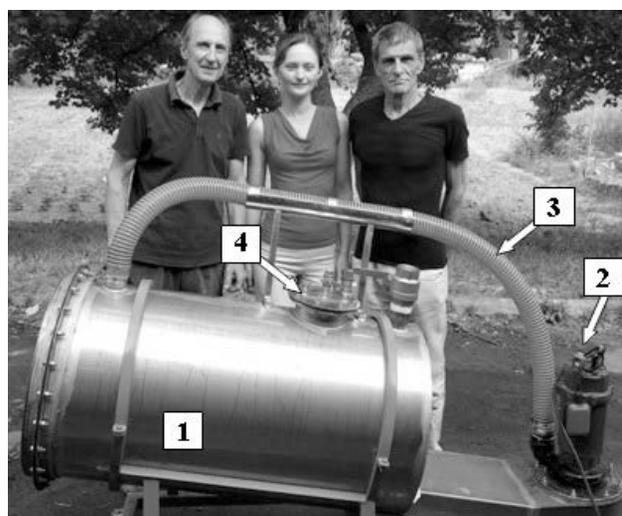
*Вихід молекулярного водню ( $VH_2$ , л)* – кількість літрів  $H_2$ , синтезованого мікроорганізмами з 1 кг відходів у перерахунку на їх абсолютно суху масу (АСМ).

*Коефіцієнт деструкції відходів (Kd)* – співвідношення початкової та кінцевої маси відходів у (перерахунку на АСМ), що характеризує ступінь деструкції відходів.

Масштабування оптимізованого процесу зброджування відходів проводили у розробле-

ному нами дослідно-промислому ферментері об'ємом 240 л (рис. 2). Особливістю конструкції ферментера є перемішування ферментаційної суміші за рахунок її перекачування насосом.

До ферментера вносили пастеризовану суміш харчових відходів загальною масою 19 кг. Серед них картопля (6 кг), яблука (4,5 кг), а також підгниле картопляне лушпиння (2 кг), макаронні вироби (2 кг), пліснявий чорний та білий хліб (1,5 кг), підгнилі рис з овочами (0,5 кг), вареники з капустою (0,5 кг), а також гречана каша, мюслі, стручки гороху, шкірки бананів загальною масою 2 кг. Як інокулянт використовували 1,0 кг біомаси чотирьох анаеробних воденьсинтезувальних мікробних угруповань у рівних вагових співвідношеннях (по 0,25 кг) – чорноземного ґрунту, гранульованого мікробного препарату (ГМП), активного мулу аеротенка (АМА), зброженого осаду метантенка (ЗОМ). Підтримання оптимуму рН та редокс-потенціалу середовища забезпечували РММ-1, що додавали за необхідності під час ферментації, та РММ-2 масою 2 кг, що було внесено на початку процесу. Співвідношення твердої та рідкої фаз становило 1:8. Режим масообміну: 2 хв перемішування / 15 разів на добу.

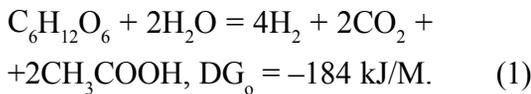


**Рис. 2.** Дослідно-промислова установка для зброджування відходів (1 – робоча камера ферментера; 2 – мотор для масообміну (перемішування) відходів; 3 – шланг для замкненого масообміну (оборотного перекачування) ферментаційної суміші; 4 – штуцери для внесення регуляторів, відбору культуральної рідини та відведення синтезованого газу)

## Результати і обговорення

### Термодинамічне обґрунтування новітньої біотехнології отримання біоводню з одночасним знешкодженням екологічно небезпечних змішаних харчових відходів

Зброджування органічних субстратів відбувається за реакцією дисмутації або диспропорціонування. Це означає, що молекула будь-якого органічного субстрату одночасно є донором та акцептором електронів, тобто одночасно як окиснюється, так і відновлюється [20]. Наприклад, глюкоза, що утворюється при гідролізі крохмалю, зброджується анаеробними мікроорганізмами відповідно до рівняння [21, 22, 23, 24]:



Частина молекули глюкози відновлюється до  $\text{H}_2$ , а інша частина – окиснюється до  $\text{CO}_2$  та ацетату. Фактично  $\text{H}_2$  утворюється завдяки відновленню двох протонів дегідрогеназами (гідрогеназами):  $2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2$ . Стандартний редокс-потенціал  $E_0$  цієї реакції, відповідно до рівнянь Пурбе становить  $-414 \text{ мВ}$  [9, 25]:

$$E_h = 0,000 - 0,0591 \text{ pH} - 0,0591 \lg \text{PH}_2. \quad (2)$$

У наведеному рівнянні (2)  $0,000 \text{ мВ}$  є стандартним електрохімічним потенціалом відновлення  $2\text{H}^+$  до  $\text{H}_2$  при  $\text{pH} = 0,0$ . Показник  $0,0591 \text{ pH}$  є коефіцієнтом перерахунку редокс-потенціалу відповідно до величини  $\text{pH}$ , а  $\lg \text{PH}_2$  враховує парціальний тиск  $\text{H}_2$  у середовищі. За стандартних умов приймається, що парціальний тиск  $\text{H}_2$  становить  $1,0 \text{ атм}$ . Тому  $\lg \text{PH}_2 = \lg 1 = 0$  та  $0,0591 \lg \text{PH}_2 = 0$ . Для біологічних редокс-реакцій за стандартний показник  $\text{pH}$  приймається величина  $7,0$ . Звідси  $E_h = 0,000 - 0,0591 \text{ pH} = 0,000 - 0,0591 \cdot 7 = 0,000 - 0,4137 = -0,414 \text{ В} = -414 \text{ мВ}$ .

Наведені розрахунки свідчать про те, що ефективно водневе зброджування органічних сполук (як твердих полімерних, так і розчинних) відбувається у нейтральному середовищі та за низького значення редокс-потенціалу (тобто, за облігатно анаеробних умов).

З рівняння (1) очевидно, що при зброджуванні органічних речовин відбувається сильне заокислення середовища, тому що з 1 моля глюкози синтезується 2 моля  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Накопи-

чення органічних кислот неминуче призводить до інгібування водневого зброджування за механізмом зворотного зв'язку [26, 27]. Але у найбільшому ступені пригнічення синтезу  $\text{H}_2$  відбувається за рахунок істотного підвищення редокс-потенціалу при заокисненні середовища. Так, при  $\text{pH} = 7,0$  оптимальний для водневого бродіння редокс-потенціал становить  $-414 \text{ мВ}$ , а при  $\text{pH} = 3,0$  редокс-потенціал підвищується (рівняння 2) до  $-180 \text{ мВ}$  (рис. 3).

Звідси очевидно, що для ефективного водневого зброджування органічних сполук необхідна перманентна регуляція  $\text{pH}$ , а саме – підтримання на рівні  $7,0$ .

Розглянемо шляхи регуляції  $\text{pH}$  при водневому бродінні. Загальноприйнятим є нейтралізація сильними лугами –  $\text{NaOH}$  та  $\text{KOH}$ . Проте він має істотний недолік – при щонайменшому перевищенні концентрації лугу  $\text{pH}$  збільшується до  $12,0$ – $14,0$ , що призводить до загибелі мікроорганізмів. Тому цей шлях коригування  $\text{pH}$  є вкрай невідповідним для водневого зброджування. Регулювання  $\text{pH}$  може досягатися також за рахунок додавання насичених розчинів слабких лужних сполук, таких як  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ . Проте цей шлях теж має певні недоліки, які унеможливають його застосування у промислових біотехнологіях. Так, при гідролізі полімерів відбувається

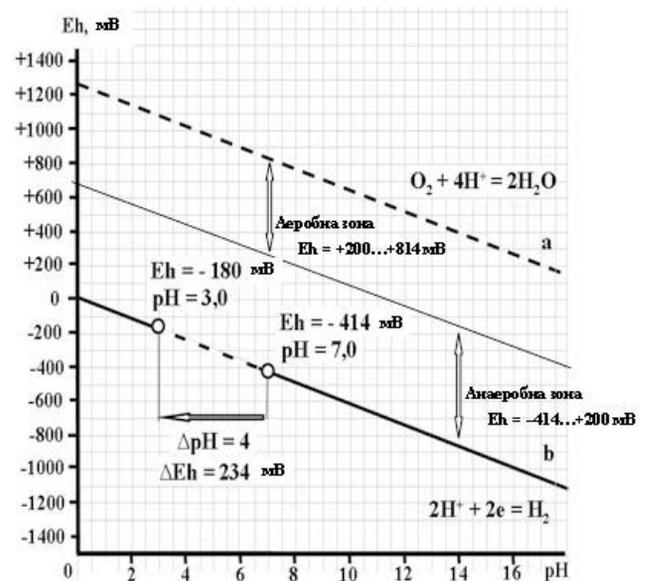


Рис. 3. Вплив  $\text{pH}$  на  $E_h$  (редокс-потенціал) та ефективність водневого зброджування: а (верхня) і б (нижня) – границі стабільності води; а:  $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ = 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $E_h = 1,228 - 0,0591 \text{ pH} - 0,0295 \lg \text{PH}_2$ ; б:  $2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2$ ,  $E_h = 0,000 - 0,0591 \text{ pH} - 0,0591 \lg \text{PH}_2$ .

потужне закислення середовища. Тому для нейтралізації середовища необхідне внесення значної кількості цих лугів, що призводить до істотного збільшення об'єму середовища, іноді більшого за початковий об'єм ферментаційної суміші. Крім того, зазначені сполуки однозначно призведуть до пригнічення мікробного метаболізму внаслідок підвищення іонної сили середовища. Нарешті, фосфатні буфери у високій концентрації пригнічують бродіння внаслідок надмірної концентрації фосфору (як біологічно активної сполуки).

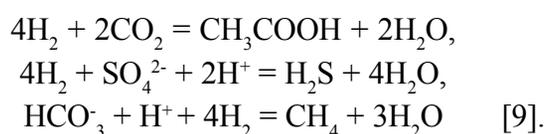
Звідси очевидно, що для ефективної нейтралізації середовища мають бути використані нерозчинні та небіологічно активні слабо лужні буферні сполуки. Найбільш підходящим є  $\text{CaCO}_3$ . За будь-якої високої концентрації він не може впливати на мікробний метаболізм внаслідок його нерозчинності. Вельми позитивною властивістю є його втягування в реакцію нейтралізації корелятивно до накопичення у середовищі кислих метаболітів. Будь-яка кількість органічної кислоти, що утворилась, негайно буде нейтралізована карбонатом. Крім того, частинки  $\text{CaCO}_3$  є сорбентом. На їх поверхні концентруються анаеробні мікроорганізми, що призводить до створення локальної низькопотенціальної зони та внаслідок цього – до підвищення ефективності синтезу  $\text{H}_2$ . З огляду на те, що  $\text{CaCO}_3$  є нерозчинною сполукою, для забезпечення нейтралізації кислих метаболітів дуже важливим є інтенсивне перемішування ферментаційної суміші.

Для ефективного водневого бродіння, крім нейтрального рН, необхідні низькопотенціальні умови (–414 мВ). Очевидно, що для цього необхідно, насамперед, видалення повітря ( $\text{O}_2$ ) та зниження редокс-потенціалу середовища до електронегативних значень. Видалення повітря може досягатись завдяки продуванню газової фази у біореакторі аргоном, азотом та вуглекислим газом. Для зниження редокс-потенціалу здебільшого використовується сульфід натрію ( $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ), який знижує редокс-потенціал до –180...–200 мВ. Проте для промислового водневого зброджування зазначені способи видалення повітря та зниження редокс-потенціалу є технологічно складними та високовартісними. При вели-

ких об'ємах біореакторів, 5000–10000 м<sup>3</sup>, зазначені способи взагалі практично неможливі.

На противагу фізико-хімічним способам рН-Еh регуляції є простий та ефективний спосіб мікробної регуляції. На рис. 3 показано, що аеробній зоні відповідає діапазон значень  $Eh = +200 \dots +814$  мВ. За наявності аеробних та факультативно анаеробних мікроорганізмів відбувається швидке видалення кисню ( $\text{C}_{\text{орг}} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ ) та зниження редокс-потенціалу до –300...–400 мВ [28]. Отже, застосування аеробних та факультативно анаеробних мікроорганізмів забезпечує створення оптимальних умов для анаеробного зброджування органічних сполук воденьсинтезувальними мікроорганізмами. Звідси випливає, що для промислових біотехнологій необхідне використання змішаних мікробних угруповань, до складу яких входять аеробні, факультативно та облігатно анаеробні мікроорганізми.

Анаеробні метаболічні шляхи зброджування органічних сполук є диверсифікованими. Це означає, що подальший метаболізм продуктів гідролізу полімерних органічних сполук (крохмалю, білків) може здійснюватися не тільки воденьсинтезувальними бактеріями, але і конкурентними до них ацетогенними, сульфатвідновлювальними та метаногенними мікроорганізмами:



За наявності таких конкурентних шляхів  $\text{H}_2$  у газовій фазі практично відсутній. Так, при сульфатредукції та метаногенезі споживаються по 4 молі водню. Тому для ефективного водневого бродіння необхідно позбавитися конкурентних метаболічних шляхів.

Воденьсинтезувальні бактерії роду *Clostridium* мають ряд позитивних властивостей, які дозволяють швидко та ефективно отримувати  $\text{H}_2$  із змішаних харчових відходів. Так, клостридії мають широкий “метаболічний потенціал”, тобто вони можуть зброджувати тверді полімерні та розчинні субстрати, що належать до різноманітних класів органічних сполук, як то білки, амінокислоти, целюлоза, крохмаль, вуглеводи, органічні кислоти, спирти та ін. [28]. Тому клостридії найбільш підходять для вод-

невого зброджування широкого спектру змішаних органічних відходів.

Наявність у клостридій низькопотенційних кінцевих переносників електронів виключає інгібування метаболізму кінцевим продуктом – молекулярним воднем. Ферредоксини клостридій мають стандартний редокс-потенціал  $-400 \dots -420$  мВ, і тому навіть при дуже високих концентраціях  $H_2$  із стандартним редокс-потенціалом  $-414$  мВ не пригнічує метаболізм, а значить і синтез власне водню [28]. Наявність ферредоксинів забезпечує таку високу стійкість клостридій до  $H_2$ , що ще наприкінці ХІХ століття водень використовували як “інертний газ” для ізоляції клостридій у анаеробних агарових трубках [2].

Таким чином, теоретичний огляд можливих шляхів ефективного водневого синтезу при зброджуванні змішаних органічних відходів призвів до таких висновків.

1. Необхідними та достатніми умовами є нейтральне середовище ( $pH = 7,0$ ) та низький редокс-потенціал ( $Eh = -400 \dots -414$  мВ).
2. При ферментації органічних сполук необхідна ретельна регуляція  $pH$  та  $Eh$ . Відхилення від оптимальних показників призводить до катастрофічного пригнічення деструкції органічних сполук та синтезу водню.
3. Ефективна регуляція  $pH$  має досягатися за використання хімічно інертного та нетоксичного  $CaCO_3$ .
4. Швидка та ефективна регуляція  $Eh$  досягається за рахунок використання змішаних мікробних угруповань, до складу яких, крім воденьсинтезувальних, входять аеробні та факультативно анаеробні мікроорганізми. Останні швидко відновлюють кисень повітря до води та знижують редокс-потенціал до оптимальних значень для синтезу  $H_2$ , тобто до  $-380 \dots -400$  мВ.
5. Отримані на основі термодинамічних розрахунків теоретичні положення слугують основою для розробки оптимальної біотехнології водневого зброджування змішаних органічних відходів, а також для створення анаеробного ферментера оптимальної конструкції.

### Експериментальне підтвердження термодинамічних розрахунків новітньої біотехнології отримання $H_2$ з одночасним знешкодженням екологічно небезпечних харчових відходів

Встановлено, що за зброджування відходів масообмін є необхідним для забезпечення оптимальних значень показників  $pH$  та редокс-потенціалу середовища. Це досягалось за рахунок рівномірного розподілу мікроорганізмів, твердих часток відходів у середовищі, а також регуляторів мікробного метаболізму.

За зброджування відходів без перемішування практично повністю пригнічувались як синтез  $H_2$ , так і деструкція відходів. Про це свідчать отримані ІТП ферментації. Так, коефіцієнт деструкції відходів,  $Kd$ , складав лише 4. Час деструкції  $T = 6,5$  діб. Вихід водню  $VH_2$  також був незначним і становив 14 л/кг відходів. Максимальна концентрація  $H_2$  становила 38 %. Режим без перемішування не забезпечував рівномірного перерозподілу відходів, мікроорганізмів та регуляторів мікробного метаболізму. Частки відходів розшаровувались на дві фази. Частина з них щільним шаром осідала на дні ферментера, а друга – спливала на поверхню рідкої фази. Обидві фракції обмежували рівномірний розподіл мікроорганізмів серед відходів. Внаслідок цього відбувалось катастрофічне закислення середовища (до  $pH = 4,0$ ) на поверхні твердих часток. Крім того, такий режим не забезпечував рівномірного розподілу регуляторів мікробного метаболізму, що мали зменшити негативну дію екзометаболітів мікроорганізмів.

Масообмін забезпечував рівномірний розподіл часток відходів, мікроорганізмів та РММ. Це покращило доступ мікроорганізмів до субстрату, видалення токсичних екзометаболітів з поверхні відходів та прискорило їх нейтралізацію в культуральній рідині. Таким чином, масообмін забезпечив підтримання оптимальних значень  $pH$  та  $Eh$  середовища. Перемішування відходів з частотою  $N = 0,5$  хв. перемішування / 60 хв. паузи забезпечувало прискорену деструкцію відходів та високу ефективність синтезу  $H_2$  мікроорганізмами. У такому режимі час деструкції відходів ( $T$ ) становив лише 5 діб. Коефіцієнт деструкції відходів  $Kd = 59$ . Вихід вод-

ню  $VH_2$  становив 44 л/кг відходів. Максимальна концентрація водню становила 30 %.

Проте максимальна ефективність зброджування досягалась з частотою перемішування  $N = 10$  хв. перемішування / 20 хв. паузи (рис. 4). Це забезпечувало не тільки рівномірний розподіл відходів, мікроорганізмів та регуляторів мікробного метаболізму, але і прискорене механічне руйнування часток відходів та змивання з їх поверхні екзометаболітів-інгібіторів. За такого режиму перемішування час деструкції відходів  $T$  становив усього 4 доби. Коефіцієнт деструкції  $Kd = 94$ . Вихід водню  $VH_2$  становив 123 л/кг відходів. Максимальна концентрація водню становила 41 %.

Таким чином, режим перемішування з частотою  $N = 10$  хв. перемішування / 20 хв. паузи є оптимальним. Він забезпечував максимальну деструкцію відходів за найкоротший час. При цьому досягався найвищий вихід водню ( $VH_2 = 123$  л/кг відходів), тобто зростав у 9 разів порівняно із відсутністю перемішування.

Не менш важливим для забезпечення високої ефективності зброджування відходів є оптимальне масове співвідношення твердої (відходи) та рідкої (вода) фаз ( $R$ ). З одного боку, це дозволяє мінімізувати об'єм води, а з другого – зменшує інгібування росту мікроорганізмів за рахунок високої концентрації субстрату та мікробних екзометаболітів.

За  $R = 1:1$  процес ферментації був неефективним. Висока концентрація екзометаболітів у малому об'ємі рідини призводила до пригнічення синтезу  $H_2$ . За таких умов за 6,5 діб вихід  $H_2$ ,  $VH_2$  складав лише 35 л/кг відходів. Коефіцієнт деструкції відходів також був низьким,  $Kd = 5$ .

Збільшення об'єму рідкої фази значно покращувало процес (рис. 4). Співвідношення фаз  $R = 1:3$  давало можливість ефективно регулювати мікробний метаболізм та збільшувати вихід  $H_2$ . Так, вихід водню  $VH_2$  зріс у 3,5 рази. Тривалість циклу ( $T$ ) скоротилася до 4 діб. Коефіцієнт деструкції відходів  $Kd$  зріс у 18 разів.

Було припущено, що подальше збільшення об'єму водної фази має призвести до підвищення ефективності синтезу  $H_2$ . Так, за  $R = 1:6$  за найкоротший час (3 доби) досягався найвищий вихід водню  $VH_2 = 127$  л/кг відходів. Проте ефективність деструкції відходів була майже

в 1,5 рази нижча порівняно зі співвідношенням 1:3. Показник  $Kd$  становив тільки 67. Очевидно, що збільшення об'єму рідкої фази істотно підвищує ефективність процесу, – як коефіцієнт деструкції, так і вихід  $H_2$ . На нашу думку, оптимальним є  $R = 1:3$ , тому що воно забезпечує зменшення маси відходів у 93 рази, а вихід водню становить 123 л/кг відходів.

На рис. 4 динаміку водневого зброджування відходів за оптимізованого режиму.

Отримані інженерно-технологічні показники деструкції екологічно небезпечних харчових відходів та одночасного синтезу енергоносія (водню) стали основою для розробки конструкції дослідно-промислового ферментера і технологічного регламенту ферментації.

У такому ферментері співвідношення твердої та рідкої фаз становило 1:8, а режим масообміну становив 2 хв перемішування / 15 разів на добу. Наявність зовнішнього насоса забезпечувала необхідний масообмін для збалансованих процесів синтезу  $H_2$  та деструкції змішаних харчових відходів.

В результаті було отримано такі базові інженерно-технологічні показники:  $VH_2 = 90$  л з 1 кг відходів,  $Kd = 140$ ,  $T = 4$  доби.

Отримані показники у подальшому будуть використані для розробки промислового технологічного регламенту та масштабування ферментерів.

Головною метою ферментації є синтез екологічно чистого енергоносія –  $H_2$  та високий природоохоронний ефект, тобто швидке та ба-

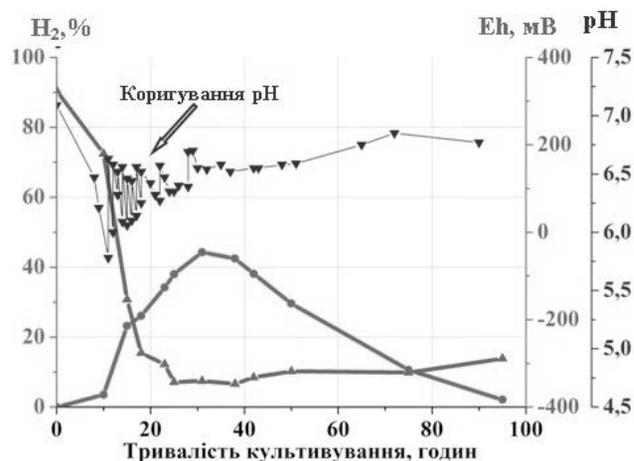


Рис. 4. Ефективність водневого зброджування харчових відходів за оптимізованих показників масообміну та співвідношення фаз

гато кратне зменшення об'єму відходів. За 4 доби регульованої ферментації розмір часток відходів зменшується в 10–20 разів з 2–4 см до 1–3 мм. Натомість за спонтанного гниття частки не руйнуються та залишаються практично незмінними протягом місяців.

Перевагою отримання біоводню є те, що газову суміш можна спалювати безпосередньо із газгольдера без попереднього очищення (об'ємне співвідношення  $H_2: CO_2 = 1: 1$ ).

### Узагальнення. Біотехнологічні аспекти водневого бродіння на основі термодинамічного прогнозування

На основі термодинамічного прогнозування закономірностей зброджування змішаних органічних відходів (твердих та розчинних) були сформульовані та експериментально підтверджені дві стратегічно важливі умови ефективного біотехнологічного процесу, а саме:  $E_h = -300 \dots -400$  мВ,  $pH = 6,0 \dots 7,0$ . Швидке зниження редокс-потенціалу досягається за рахунок використання аеробних та факультативно анаеробних мікроорганізмів, а нейтралізація кислих продуктів гідролізу – внесенням надлишку  $CaCO_3$ .

Проте втілення цих простих, на перший погляд, вимог потребує одночасного ретельного контролю та регуляції декількох інженерно-технологічних параметрів. Необхідність урахування цих параметрів потребує окремого обговорення.

1. Регуляція показника pH за допомогою  $CaCO_3$  є досить інерційним процесом, тобто нерозчинний карбонат повільно реагує з розчинними кислотами. Тому для швидкого коригування pH разом з  $CaCO_3$  необхідно додатково використовувати насичений розчин слабких основ, таких як  $NaHCO_3$  та  $Na_2CO_3$ . У такій подвійній pH-буферній системі  $CaCO_3$  забезпечує стабільний pH на рівні близько 5,0, а розчинні карбонати відіграють роль “тонкого” дотитрування кислого розчину до величин 6,5...7,0.

2. Водневе зброджування змішаних харчових відходів є гетерофазним процесом. За такого процесу має місце розшарування на тверду та рідку фази. На початку бродіння у рідкій фазі знаходяться розчинні органічні сполуки, а на дні ферментера – тверді полімерні сполуки.

Звідси очевидно, що з самого початку ферментації буде відбуватися різке закислення обох фаз, яке потребує негайного коригування pH. При внесенні до середовища  $CaCO_3$  він відразу осідає щільним шаром на межі розділу фаз. Очевидно, що внесення розчинних pH-буферів може забезпечити коригування pH лише у рідкій фазі, а у шарі твердих відходів відбуватиметься катастрофічне закислення. З огляду на викладене очевидно, що швидке коригування pH у ферментаційному середовищі потребує ефективного масообміну. У більшості сучасних біотехнологій на цей показник не звертається достатньої уваги, проте оптимальні показники масообміну вкрай необхідні для забезпечення ефективності деструкції вихідних сполук та нарешті – ефективного синтезу  $H_2$ . Очевидно, що для достатнього масообміну необхідне використання потужних двигунів та роторів (перемішувачів) з такою конфігурацією, що забезпечить повне перемішування всієї маси відходів. Розповсюджені на теперішній час біореактори мають “вертикальну” конфігурацію. Вони представляють собою циліндри, у яких діаметр значно менший за їх висоту. Звідси очевидно, що тверді відходи за таких умов будуть утворювати щільний шар, який неможливо або майже неможливо перемішувати роторами будь-якого типу (пропелерні, шнекові та інші). Саме тому теоретичний розгляд особливостей технологічного процесу водневого зброджування твердих органічних відходів призвів до необхідності використання принципово іншої конструкції – горизонтальних циліндричних ферментерів.

Отже, розробка ефективних біотехнологій отримання  $H_2$  є одним із пріоритетних напрямків розвитку альтернативної енергетики. Наразі технології водневого зброджування потребують вдосконалення у напрямку підвищення ефективності синтезу молекулярного водню, а також деструкції субстрату [29, 30]. Наприклад, показано отримання лише 65 л  $H_2$  з 1 кг харчових відходів [30].

Для підвищення ефективності синтезу  $H_2$  зараз застосовують термофільні режими зброджування, які суттєво здорожують процес. За таких умов показано зростання ефективності синтезу  $H_2$  у 1,3 рази 63 л/кг відходів (мезофільний режим) до 81 л/кг (термофільний режим) [29]. Крім того, зростання виходу  $H_2$  досягають

шляхом використання високоенергетичних субстратів (кукурудзяний крохмаль, гексози тощо). З таких субстратів вихід  $H_2$  суттєво зростає та становив відповідно 150 л/кг і 311 л/кг відходів [31, 32]. Проте таке виробництво  $H_2$  є нерентабельним, оскільки вимагає використання високовартісних субстратів. Високий вихід  $H_2$  є природним, оскільки крохмаль та гексози повністю зброджуються до водню. Використана нами суміш продовольчих відходів, близьких до справжніх побутових, ресторанних та промислових харчових відходів, містила лише до 10% гексоз. Проте розроблений нами режим ферментації забезпечував вихід  $H_2$  на рівні збродження крохмалю (до 127 л/кг відходів).

Розроблена нами технологія збродження змішаних харчових відходів забезпечує не тільки високий вихід  $H_2$ , але і швидко та ефективно деструкцію екологічно небезпечних відходів. З літературних даних показано низьку ефективність деструкції харчових відходів, яка коливається в межах 40–80% [31, 33], що відповідає  $K_d = 2,5\text{--}5,0$ . У нашому дослідженні було отримано високоефективну деструкцію відходів – 98–99% ( $K_d = 93\text{--}140$ ), що суттєво перевищує наявні результати.

### Висновки

1. Висока ефективність синтезу  $H_2$  та деструкції змішаних харчових відходів досягається за рахунок підтримання оптимальних показників рН та редокс-потенціалу культурального середовища.

2. Підтримання оптимальних рН та  $E_h$  забезпечується за оптимізації режимів ферментації, серед яких масообмін культуральної суміші та співвідношення мас твердої фази (харчових відходів) до рідкої (води) під час водневого збродження відходів є необхідною умовою ефективного водневого збродження відходів.

3. Збродження відходів в режимі без перемішування є неефективним для синтезу  $H_2$  та деструкції відходів. Масообмін в режимі 0,5 хв. перемішування та 60 хв. паузи значно збільшує ефективність водневого збродження відходів. Проте він не є оптимальним через тривалу паузу, внаслідок чого відбувається розшарування часток відходів, накопичення екзометаболітів мікроорганізмів та пригнічення синтезу водню. Масообмін в режимі 10 хв. пе-

ремішування та 20 хв. паузи є оптимальним для ефективного синтезу  $H_2$  з максимальною деструкцією відходів. Він забезпечував рівномірний розподіл компонентів середовища, що визначило високі інженерно-технологічні показники ефективності ферментації.

4. Співвідношення твердої фази до рідкої 1:1 є неоптимальним, адже призводить до пригнічення розвитку мікроорганізмів та інгібування процесу ферментації в цілому. Показано, що співвідношення твердої фази до рідкої 1:6 є ефективним для синтезу водню, проте не забезпечує ефективною деструкції відходів. Оптимальним для ефективного синтезу водню з максимальною деструкцією відходів є співвідношення твердої фази до рідкої 1:3.

5. Отримані результати є перспективними для розробки новітніх промислових біотехнологій деструкції відходів з одночасним синтезом  $H_2$  та біоремедіації довкілля.

### REFERENCES

#### [СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ]

1. Пастер Л. Исследования о брожениях. Перевод с французского под редакцией и с комментариями Г.Л. Селибера с приложением статьи К.А. Тимирязева. Москва – Ленинград: Сельхозгиз; 1937. 478 с.
2. Гюнтер К. Руководство бактериологии і бактериоскопической технике. Саратовъ: (Б. и.); 1897. 418 с.
3. Кальмет А., Негр Л., Бокэ А. Руководство по микробиологической и серологической технике. М.; Л.: Биомедгиз; 1937. 600 с.
4. Plotz H., Geloso J. Relations entre la croissance des microorganismes anaerobies et le potentiel du milieu de culture. Ann. Inst. Pasteur. 1930; 45: 613-640.
5. Опыт советской медицины в Великой Отечественной войне 1941-1945 гг. Т1-3. М.: Государственное издательство медицинской литературы; 1952.
6. Кузин М.И., Костюченко Б.М. Раны и раневая инфекция. М.; Книга по Требованию; 1990. 592 с.
7. Дуда В.И. Теоретические и методические основы изучения анаэробных микроорганізмов. Пуццино: НЦБИ АН СРСР; 1978. С. 7.
8. Заварзин Г.А., Колотилова Н.Н. Введение в прикладную микробиологию Учебное пособие. М.: Книжный дом “Университет”; 2001. 256 с.
9. Шлегель Г. Общая микробиология. М.: Мир; 1987. 567 с.
10. Киотский протокол к рамочной конвенции организации объединенных наций об изменении климата, Организация Объединенных Наций. 1998.
11. Nath K., Das D. Biohydrogen production as a potential energy resource – Present state-of-art. Journal of Scientific & Industrial Research. 2004; 63: 729-738.
12. Kapdan I.K., Kargi F. Bio-hydrogen production from waste materials. Enzyme and Microbial Technology. 2006; 38: 569-582.

13. OECD/IEA *Electricity Information for coal; Australian Energy Consumption and Production, historical trends and projections, ABARE Research Report 1999*. 2008.
14. Kim H.Y. *A low cost production of hydrogen from carbonaceous wastes. Int. J. Hydrogen Energy*. 2003; 28: 1179-1186.
15. Тарасов Б.П., Лотоцкий М.В. *Водородная энергетика: прошлое, настоящее, виды на будущее. Рос. хим. ж.* 2006; L(6): 5-18.
16. Alibardi L., Cossu R. *Effects of carbohydrate, protein and lipid content of organic waste on hydrogen production and fermentation products. Waste Management*. 2015; 36: 147-155.
17. Ababouch L., Chaibi A., Busta F. F. *Inhibition of Bacterial Spore Growth by Fatty Acids and Their Sodium Salts. Journal of Food Protection*. 1992; 55 (12): 980-984.
18. Lay J.J., Li Y.Y., Noike T. *Influences of pH and moisture content on the methane production in high-solids sludge digestion. Water Research*. 1997; 31(6): 1518-1524.
19. Berezkin V.G. *Chemical methods in gas chromatography. Journal of chromatography library*. 1983; 24: 311.
20. Lehninger A., Nelson D., Cox M., *Principles of Biochemistry, 2nd ed. New York: Worth, 1993*.
21. Khandelwal K.C. *Hydrogen Production by Microorganisms. Progress in Hydrogen Energy*. 1987; 53-57.
22. Noike T., Mizuno O. *Hydrogen fermentation of organic municipal wastes.. Water Science and Technology*. 2000; 42(12): 155-162.
23. Wakayama T., Miyake J. *Hydrogen from biomass. Biohydrogen II, Pergamon Press, New York*. 2001; 41-51.
24. Wen-Hsing Chen. *Biological hydrogen production by anaerobic fermentation Retrospective Theses and Dissertations. Iowa State University; 2006*. 126.
25. Pourbaix M. *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions. Pergamon Press, London*. 1966; 177-190.
26. Herrero A. A. *End-product inhibition in anaerobic fermentations. Trends in biotechnology*. 1983; 1(2): 49-53.
27. Sivagurunathana P., Senabc B., Lin C.Y. *Overcoming propionic acid inhibition of hydrogen fermentation by temperature shift strategy. International Journal of Hydrogen Energy*. 2014; 39(33): 19232-19241.
28. Gottschalk G. *Bacterial Metabolism. Springer-Verlag New York XIII; 1979*. 359 p.
29. Kim S., Shin H. *Effects of base-pretreatment on continuous enriched culture for hydrogen production from food waste. International Journal of Hydrogen Energy*. 2008; 33(19): 5266-5274.
30. Wang X., Zhao Y.A. *A bench scale study of fermentative hydrogen and methane production from food waste in integrated two-stage process. International Journal of Hydrogen Energy*. 2009; 34(1): 245-254.
31. Zhang R., El-Mashad H.M., Hartman K. and et. al. *Characterization of food waste as feedstock for anaerobic digestion. Bioresource Technology*. 2007; 98: 929-935.
32. Hawkes F.R., Hussy I., Kyazze G. and et. al. *Continuous dark fermentative hydrogen production by mesophilic microflora: principles and progress. International Journal of Hydrogen Energy*. 2007; 32(2): 172-84.
33. Elbeshbishy E., Nakhla G., Hafez H. *Biochemical methane potential (BMP) of food waste and primary sludge: Influence of inoculum pre-incubation and inoculum source. Bioresource Technology*. 2012; 110: 18-25.

## DEVELOPMENT OF BIOTECHNOLOGIES FOR MOLECULAR HYDROGEN OBTAINING WITH MAXIMUM DESTRUCTION OF FOOD WASTE

Tashyrev O.B., Hovorukha V.M., Havryliuk O.A., Sioma I.B.<sup>1</sup>,  
Matvieieva N.A., Tashyreva H.O., Iastremska L.S., Bielikova O.Iu.

Molecular hydrogen is a high-energy, environmentally friendly and most promising energy carrier among alternative energy sources. Fermentation of organic matter is the most profitable direction of its industrial production, since environmentally hazardous solid food waste of megacities is cheap and constantly renewable substrate for microbial synthesis of H<sub>2</sub>. However, such biotechnologies require detailed study and efficiency improvement.

Therefore, the purpose of our work was to develop an optimal mode of fermentation of environmentally hazardous multi component food waste to obtain environmentally friendly energy carrier H<sub>2</sub>.

On the basis of thermodynamic prediction of the regularities of food waste fermentation, two strategically important conditions for an effective biotechnological process were formulated and experimentally confirmed, namely: Eh = -300...-400 mV, pH = 6.0...7.0. Biotechnology developed by us provided not only high yield of H<sub>2</sub> (VH<sub>2</sub> = 100-127 l/kg of waste), but also rapid (T = 3-4 days) and effective destruction of environmentally hazardous waste (Kd = 93-140).

We have developed the theoretical model and biotechnological algorithm for efficient obtaining of H<sub>2</sub> and rapid fermentation of environmentally hazardous organic waste. Obtained results are promising for development of novel industrial biotechnologies for synthesis of H<sub>2</sub> with simultaneous destruction of waste and bioremediation of environment.

# РОЗРОБКА ЕНЕРГОАКУМУЛЮЮЧИХ РЕЧОВИН НА ОСНОВІ АЛЮМІНІЮ ТА МАГНІЮ, ЗДАТНИХ ВИДІЛЯТИ ВОДЕНЬ З ВОДИ ДЛЯ ЖИВЛЕННЯ ПАЛИВНИХ КОМІРОК

Манілевич Ф.Д., Пірський Ю.К., Данильцев Б.І., Куций А.В., Козін Л.Х.

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України,  
03142, м. Київ, просп. Академіка Палладіна, 32/34, e-mail: fedor@ionc.kar.net

## Вступ

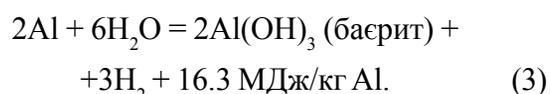
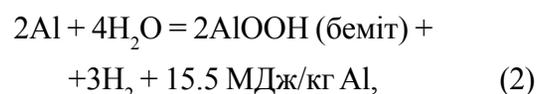
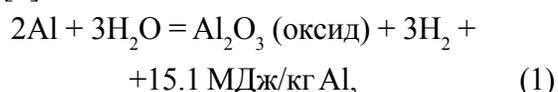
Водень широко використовується в багатьох галузях господарства [1, 2], однак особливо великого значення він набуває як енергоємний і екологічно чистий енергоносіє, на використанні якого базується енергетика майбутнього – воднева енергетика, що активно розвивається [1, 3]. Розширення сфер і об'ємів використання водню потребує вдосконалення технологій його одержання, накопичення і зберігання. У зв'язку з активним використанням водню в паливних комірках, які живлять електричним струмом автономні і мобільні електричні та електронні пристрої та апарати, особливу увагу привертає спосіб одержання водню з використанням енергоакумулюючих речовин (ЕАР), тобто речовин, які можуть бути багаторазово відновлені з природних та штучних сполук і здатні за певних умов віддавати акумуляовану в них енергію [4]. Такими умовами можуть бути хімічна взаємодія ЕАР з водою (реакція гідролізу) або суто фізична дія на них.

ЕАР, які реагують з водою або з водними розчинами з виділенням водню, можуть використовуватись в генераторах водню гідролізного типу. До таких ЕАР відносяться бінарні та комплексні гідриди металів з високим вмістом водню ( $MgH_2$ ,  $NaBH_4$  та інші.) і легкі метали та їх сплави (Al, Mg та інші) [1, 4]. Генератори гідролізного типу можуть бути портативними і зручними для одержання водню безпосередньо у місці його використання, а ЕАР можуть завантажуватись в такі генератори у змінних

картриджах, що обумовлює зручність їх використання. При застосуванні даних генераторів усуваються значні проблеми, пов'язані з накопиченням, зберіганням і транспортуванням водню. Водень, що утворюється при гідролізі ЕАР, є достатньо чистим для живлення ним паливних комірок.

При гідролізі гідридів металів утворюється більше водню, ніж при гідролізі алюмінію та магнію. Однак гідриди металів є дорогими речовинами, і більшість з них нестабільні і чутливі до вологи повітря [5].

Алюміній та його сплави мають ряд очевидних переваг при використанні в якості ЕАР в генераторах водню гідролізного типу. До таких переваг відносяться висока енергоємність (31.1 МДж/кг) [1], доступність і відносно низька ціна алюмінію, мала питома маса, зручність і безпечність транспортування і зберігання, простота системи генерації водню, доволі велика кількість водню, що утворюється при його гідролізі. В залежності від умов реакції окиснення алюмінію водою можливі три шляхи її протікання згідно з наступними рівняннями [6]:



У всіх трьох реакціях кількість водню, що виділяється з води, однакова і складає 1244 л/кг Al (0.111 кг/кг Al) [7-9]. З поміж інших металів більше водню з води під час гідролізу виділяє тільки літій [10]. Продукти гідролізу алюмінію являють собою інертну і екологічно безпечну суміш оксидів та гідроксидів, яку можна використати для регенерації алюмінію або для виготовлення спеціальної кераміки і адсорбентів для обробки води, виготовлення паперу, гасіння вогню тощо [1, 11-13].

Для одержання водню шляхом гідролізу алюмінію необхідно хоча б частково порушити цілісність тонкої захисної плівки оксиду на його поверхні і активувати процес гідролізу. Алюміній має високий від'ємний електродний потенціал (-1.662 В) [14] і за відсутності захисної плівки реагує з водою легко і швидко з виділенням чистого водню.

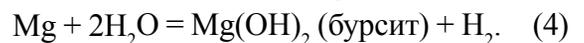
Для активації алюмінію можуть застосовуватись різні хімічні, механохімічні та механічні методи [15]. При цьому особливий інтерес представляють методи активації алюмінію без використання екологічно небезпечних, агресивних і дорогих речовин і засобів. Перспективними є ЕАР на основі алюмінію, здатні вступати в реакцію з чистою водою без додаткового підігріву.

У значній кількості досліджень [1, 5, 7, 10, 15-28] продемонстровано, що ефективним шляхом досягнення високої швидкості гідролізу алюмінію, а відповідно, і виділення водню з води, є використання сплавів алюмінію з іншими металами та неметалами (Ga, Bi, Sn, In, Ca, Li, Zn, Mg, Ni, Co, Si та ін.). Найбільш ефективними для одержання ЕАР на основі алюмінію з високою реакційною здатністю до води є добавки металів, які утворюють з алюмінієм системи розшарування, обмежені тверді розчини або евтектики [1, 4]. Метали-добавки за своєю фізико-хімічною дією на реакційну здатність алюмінію до води розділяють на два типи: хімічного типу (галій, лужні метали, лужноземельні і рідкоземельні метали) і структурного типу (індій, талій, олово, свинець, кадмій, цинк, ртуть, феросиліцій та ін.). Метали-добавки структурного типу розділяють на два класи: метали-активатори, які формують з алюмінієм системи розшарування, та метали-модифікатори, які утворюють з алюмінієм евтектичні сплави

або обмежені тверді розчини [1, 4]. Температура, при якій активований алюміній вступає в реакцію з водою, швидкість реакції гідролізу і вихід водню залежать від ряду факторів, основними з яких є природа металів-активаторів, їх вміст у сплаві з алюмінієм, умови отримання сплавів, зокрема, швидкість охолодження розплаву та кристалізації сплаву, яка визначає гетерогенність та розмірність структури сплаву.

Відомо, що метали-активатори концентруються на поверхні кристалітів активованого алюмінію [1, 20, 24]. Гідроліз ЕАР на основі алюмінію, закристалізованих в нерівноважних умовах, як правило, добігає кінця. Вважається, що виділення водню відбувається в результаті міжкристалітної електрохімічної корозії об'ємно-неоднорідних сплавів алюмінію, яка інтенсивно розвивається по границях кристалітів [1, 15]. Катодне виділення водню супроводжується анодним розчиненням алюмінію, а легуючі елементи у більшості випадків залишаються без змін.

Протягом кількох десятиліть активно розробляються способи отримання водню з води з використанням магнію [29-31], який має стандартний електродний потенціал (-2.363 В) [14], від'ємніший за потенціал алюмінію, і може взаємодіяти з водою за реакцією



Однак, магній, як і алюміній, за нормальних умов навколишнього середовища вкритий оксидною плівкою, яка захищає його від дії вологи повітря. Для активації магнію можуть застосовуватись такі ж методи, як і для активації алюмінію.

Магній та алюміній мають близькі значення температури плавлення ( $t_{\text{плMg}} = 651 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{плAl}} = 660.1 \text{ }^\circ\text{C}$  [32]), але магній при плавленні чутливіший до наявності кисню в атмосфері, ніж алюміній, і схильний до займання. Як слідує з рівнянь (1-3), при гідролізі одного моля алюмінію утворюється 1.5 моля водню, тоді як взаємодія з водою одного моля магнію дає тільки один моль водню (див. рівняння 4). Отже гідроліз алюмінію є більш продуктивним процесом одержання водню з води, ніж гідроліз магнію. До того ж, використання магнію в якості енергоакumuлюючої речовини що реагує з водою, передбачає застосування підвищених температур [29-31]. Однак, цікаво було дослі-

дити вплив на закономірності гідролізу алюмінію добавок магнію, як металу, що має більш від'ємне значення електродного потенціалу.

В даній роботі розроблені, напрацьовані і досліджені ЕАР на основі алюмінію та магнію, які для підвищення реакційної активності по відношенню до води легували евтектичним сплавом галію, індію та олова. Алюміній легко сплавляється з магнієм, причому утворення сплавів супроводжується виділенням тепла. Закономірності гідролізу одержаних ЕАР дослідили шляхом волюмометричних вимірювань водню, що виділявся. Виготовлення ЕАР на основі алюмінію та магнію здійснювати у дві стадії – спочатку готували евтектичний сплав Ga-In-Sn з масовими частками відповідних компонентів 67/22/11 %, який використали в якості єдиної добавки до алюмінію та його сплавів з магнієм.

Результати досліджень, виконаних в ряді робіт, направлених на встановлення складу і температури кристалізації евтектичного сплаву Ga-In-Sn, узагальнені в [33]. За даними різних авторів Ga, In і Sn утворюють евтектику з наступними масовими частками компонентів: 66–67 % Ga, 20.5 22 % In і 10 13.5 % Sn, яка кристалізується при температурі 10-11 °С.

В роботі [34] досліджено закономірності гідролізу сплаву алюмінію з галієм, індієм та оловом з наступними масовими частками компонентів: 50 % Al, 34 % Ga, 11 % In та 5 % Sn. Такий сплав при кімнатній температурі був частково рідким і вступав в реакцію з дистильованою водою. При підвищенні температури води від 24 до 55 °С швидкість гідролізу такого сплаву значно збільшувалась. Середній вихід водню при окисненні алюмінію в такому сплаві склав 83.8 %. Продуктом окиснення алюмінію був баєрит, інші компоненти алюмінієвого сплаву залишились без змін. Вміст легуючих елементів у сплаві на основі алюмінію, дослідженому в цій роботі, доволі високий при тому, що вони є недешевими. Нами досліджені закономірності гідролізу алюмінію та його сплавів з магнієм, активовані Ga, In та Sn в значно менших кількостях, ніж в роботі [30], однак достатніх для ініціювання гідролізу при температурі 25 °С.

### Експериментальна частина

Для приготування ЕАР на основі алюмінію та магнію використали метали високої частоти

(≥99.99 %). Евтектичний сплав Ga In Sn з масовими частками компонентів 67/22/11 % приготували шляхом додання необхідних наважок подрібнених індію та олова до розплавленої і нагрітої до 50 °С наважки галію. Суміш витримали при температурі 50 °С протягом 30 хв. при періодичному механічному перемішуванні. Після охолодження до кімнатної температури одержаний сплав залишився рідким.

Плавку алюмінію з магнієм та приготування ЕАР на їх основі з потрібними добавками евтектичного сплаву Ga-In-Sn проводили в шахтній електропечі в атмосфері аргону при механічному перемішуванні. Для одержання сплавів алюмінію з незначним вмістом магнію в якості лігатури використовували попередньо приготовлений сплав Al-Mg з вмістом магнію 12 мас.%. Розраховану кількість алюмінію або суміші алюмінію та його сплаву з магнієм поміщали в алундовий тигель, вставлений в електропіч. Накривали тигель кварцовою кришкою з отворами для підведення аргону та розміщення алундової мішалки. Аргон в тигель подавали за допомогою кварцової трубки. Розплавляли вміст тигля при температурі 800 °С. Далі температуру підвищували до 900 °С і в розплавлений метал додавали розраховану кількість попередньо приготовленого евтектичного сплаву Ga-In-Sn. Після цього протягом 30 хвилин проводили перемішування розплаву лопатною алундовою мішалкою за допомогою електродвигуна. По завершенню перемішування розплав швидко виливали у плоску прямокутну графітову або алюмінієву форму. Товщина шару сплаву у формі складала не більше 5 мм, що забезпечувало високу швидкість його охолодження. Для запобігання тривалої дії на одержані сплави кисню та вологи повітря запаювали їх після вистигання у подвійні поліетиленові пакети, заповнені високочистим аргоном.

Дослідження закономірностей виділення водню під час взаємодії одержаних ЕАР з водою проводили шляхом вимірювань об'єму водню, що утворювався. Була змонтована установка для волюмометричних вимірювань, яка складалась з термостатованої склянки, з'єднувальної трубки та евідометра. У склянку заливали 100 мл дистильованої води і проводили попереднє насичення її воднем, після

чого за допомогою притертої скляної пробки з лопаткою у воду опускали зразок досліджуваного сплаву масою 1 г у формі прямокутного паралелепіпеда. Шліфові з'єднання склянки були змазані вакуумною змазкою, отже, перед початком реакції зразка ЕАР з водою склянка була повністю герметизована. Через кран та з'єднувальну трубку водень, що виділявся при гідролізі алюмінію, поступав в евдіометр, де його об'єм фіксували через певні проміжки часу. Температуру води в склянці підтримували за допомогою термостата U-4.

Швидкість накопичення водню при взаємодії сплавів з водою, визначали за формулою:

$$v = \frac{V_0}{\tau}, \quad (5)$$

де  $V_0$  – приведений до нормальних умов об'єм водню, що виділився за проміжок часу  $\tau$ .

Приведення до нормальних умов (температура 273.15 К та тиск 760 мм рт. ст.) об'ємів водню, що виділився, проводили за формулою [35]:

$$V_0 = \frac{273.15 \cdot V_\tau \cdot (P - p - \frac{h_{H_2O}}{13.6})}{760 \cdot (273.15 + t)} \quad (6)$$

де  $V_\tau$  – об'єм водню, виміряний при кімнатній температурі  $t$  (°C) та барометричному тиску  $P$  (мм рт. ст.),  $p$  – тиск водяної пари (мм рт. ст.) при тій же температурі,  $h_{H_2O}$  – висота водяного стовпа в евдіометрі (мм), 13.6 – густина ртуті (г/см<sup>3</sup>).

### Результати та обговорення

В результаті дослідження закономірностей виділення водню при гідролізі алюмінію, активованого евтектичним сплавом Ga-In-Sn, масові частки якого складали 3, 5, 7 та 10 %, встановлено, що при температурі 25 °C усі сплави взаємодіяли з водою з виділенням водню [36]. Активність таких ЕАР в реакції гідролізу була тим вища, чим більшим був вміст активуючого сплаву. Характерно, що протягом перших хвилин реакції відбувалось активне розтріскування і подрібнення монолітних зразків сплавів масою 1 г, причому тим швидше, чим більшим був вміст потрійного евтектичного сплаву в ЕАР. Така поведінка досліджених алюмінієвих сплавів свідчить про їх об'ємну неоднорідність

та про активне протікання гідролізу алюмінію по границях кристалітів сплаву. Очевидно, що в результаті концентрування легуючих металів на поверхні кристалітів алюмінієвих сплавів знижується поверхнева (міжфазна) енергія і зменшується механічна міцність сплавів, тобто, проявлявся ефект Ребіндера [37]. Накопичення навіть незначної кількості продуктів гідролізу між кристалітами приводить до виникнення розклинюючого механічного напруження достатнього для розтріскування і подрібнення досліджених алюмінієвих сплавів.

Регулювання вмісту легуючого сплаву в одержаних ЕАР на основі алюмінію дає можливість виділяти водень з води з потрібною швидкістю, що важливо при використанні його для живлення паливних комірок. Усі одержані залежності швидкості накопичення водню від тривалості електролізу мали максимумами, які досягались тим швидше, чим вищим був вміст потрійного евтектичного сплаву в досліджених ЕАР [36]. Максимальна швидкість накопичення водню при гідролізі алюмінію, що містив 10 мас.% евтектичного сплаву Ga-In-Sn, становила 41.5 мл/хв. і була досягнута уже через 7.5 хв. гідролізу, тоді як максимальне значення  $v$  при гідролізі ЕАР на основі алюмінію з 3 %-ю масовою часткою евтектичного сплаву було досягнуте тільки на 58 хвилині гідролізу і становило 6.3 мл/хв. Поступове зниження швидкості накопичення водню після досягнення максимальних її значень обумовлене блокуванням поверхні алюмінію продуктами гідролізу і зменшенням кількості алюмінію в сплаві аж до повного його використання.

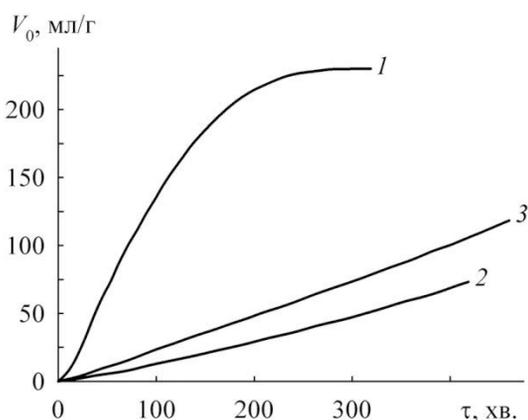
Для дослідження впливу добавок магнію на гідроліз активованого алюмінію були одержані сплави Al-Mg з масовими частками магнію 3.0 та 1.5 %, які активували евтектичним сплавом Ga-In-Sn в кількості 5 мас.%. На рис. 1 приведені залежності об'єму водню, що виділився протягом гідролізу таких ЕАР та активованого алюмінію від тривалості гідролізу при температурі 25 °C. Видно, що за присутності в активованому алюмінії невеликих кількостей магнію (1.5 або 3.0 мас.%) значно знижується об'єм водню, що виділяється з води при його гідролізі, причому зниження вмісту магнію приводить до зростання кількості виділеного водню. Шляхом візуального спостереження за

зразками активованих алюміній-магнієвих сплавів під час їхнього гідролізу встановлено, що розтріскування і руйнування сплавів не відбувалось, що і обумовило значно повільніше виділення водню, ніж при гідролізі активованого алюмінію.

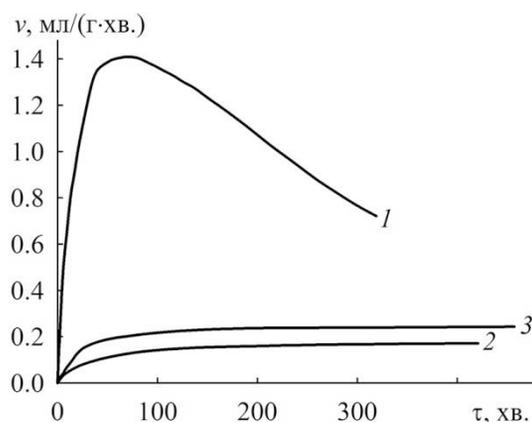
На рис. 2 приведені залежності швидкості накопичення водню від тривалості гідролізу активованих алюмінію та сплавів Al-Mg при температурі 25 °С. Видно, що на залежностях  $v - \tau$ , одержаних при гідролізі активованих сплавів Al-Mg, відсутній максимум на відміну від кривої  $v - \tau$ , одержаної при гідролізі активованого алюмінію. Після завершення початкового періоду, який тривав біля 100 хв. і протягом якого швидкість накопичення водню при гідролізі активованих сплавів Al-Mg зростала, наступав період протікання гідролізу з практично постійною швидкістю накопичення водню. Такий результат є важливим для стабільного живлення воднем паливних комірок, тому що дозволяє спростити систему його накопичення і зберігання. Однак, якщо потрібна висока швидкість накопичення водню, то для гідролізу слід використовувати активований алюміній без добавок магнію.

Для дослідження впливу температури на протікання гідролізу алюмінію та сплавів Al-Mg, активованих евтектичним сплавом Ga-In-Sn, та визначення кінетичних характеристик цього процесу виконали волюмометричні вимірювання водню, який виділявся протягом гідролізу досліджених ЕАР при температурах 25, 40, 55 та 70 °С. На рис. 3 для прикладу приведені залежності об'єму водню, що виділився протягом гідролізу активованого алюмінію від тривалості гідролізу при вказаних температурах. Видно, що підвищення температури гідролізу від 25 до 70 °С приводить до зростання швидкості процесу і, відповідно, зменшення тривалості приблизно в 6 разів. Такий вплив температури на швидкість гідролізу активованого алюмінію обумовлений, з однієї сторони, стимулюючою дією підвищення температури на кінетику реакції гідролізу і, з другої сторони, зростанням розчинності продуктів гідролізу при підвищенні температури.

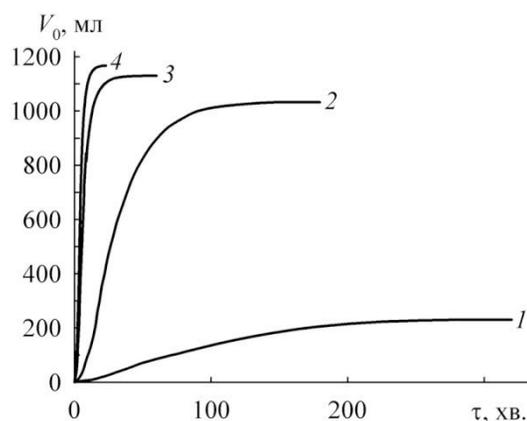
Приведені на рис. 3 залежності мають форму з перегином. Протягом початкового періоду взаємодії алюмінію з водою збільшується його



**Рис. 1.** Залежності об'єму водню, що виділився протягом гідролізу алюмінію (1) та сплавів Al-Mg з масовими частками магнію 3.0 (2) та 1.5 % (3), активованих евтектичним сплавом Ga-In-Sn в кількості 5 мас.%, від тривалості гідролізу при температурі 25 °С.



**Рис. 2.** Залежності швидкості накопичення водню при гідролізі алюмінію (1) та сплавів Al-Mg з масовими частками магнію 3.0 (2) та 1.5 % (3), активованих евтектичним сплавом Ga-In-Sn в кількості 5 мас.%, від тривалості гідролізу при температурі 25 °С.



**Рис. 3.** Залежності об'єму водню, що виділився протягом гідролізу алюмінію, активованого евтектичним сплавом Ga-In-Sn (5 мас.%), від тривалості гідролізу при температурах (°С): 1 – 25, 2 – 40, 3 – 55, 4 – 70.

поверхня, яка контактує з водою, і швидкість виділення водню зростає до максимального значення. Далі в результаті блокування поверхні алюмінію продуктами гідролізу і зменшення кількості алюмінію відбувається сповільнення процесу. Такий хід кінетичних кривих характерний для топохімічних реакцій, які супроводжуються утворенням і ростом зародків фази твердого продукту реакції [38, 39].

Для визначення ефективних констант швидкості ( $k^e$ ) реакції гідролізу алюмінію застосували кінетичне рівняння гетерогенної реакції першого порядку [38, 39]:

$$\ln[1/(1 - \alpha)] = k^e \tau - C, \quad (7)$$

де  $\alpha$  – ступінь перетворення алюмінію,  $C$  – константа інтегрування. Ступінь перетворення алюмінію в будь-який момент реакції розраховували як відношення об'єму водню, що виділився на цей момент до теоретичного об'єму водню, який мав виділитись після протікання реакції гідролізу до кінця.

Залежності  $\ln[1/(1 - \alpha)]$  від  $\tau$ , одержані при гідролізі активованого алюмінію в діапазоні температур 25-70 °C приведені на рис. 4. Значення ефективних констант швидкості взаємодії алюмінію з водою визначили як кутовий коефіцієнт прямолинійних ділянок залежностей  $\ln[1/(1 - \alpha)] - \tau$ , виділених на одержаних кривих після завершення початкового періоду і до початку сповільнення процесу.

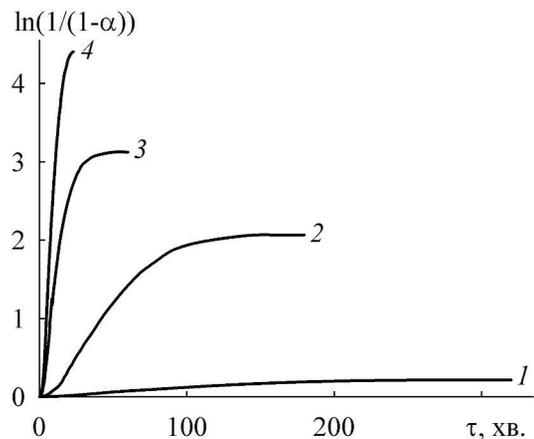
Аналогічним чином були оброблені результати волюмометричних вимірювань кількості водню, що виділився протягом гідролізу сплавів Al-Mg, активованих евтектичним сплавом Ga-In-Sn. В таблиці приведені розраховані значення ефективних констант швидкості гідролізу активованого алюмінію та активованих сплавів Al-Mg при температурах

25, 40, 55 та 70 °C. Видно, що значення  $k^e$  при гідролізі активованого алюмінію без добавки магнію перевищують значення  $k^e$  при гідролізі активованих сплавів Al-Mg більше, ніж на порядок. Підвищення температури приводить до суттєвого зростання ефективних констант швидкості гідролізу всіх досліджених ЕАР.

Температурні залежності ефективних констант швидкості гідролізу досліджених ЕАР використали для розрахунку ефективних енергій активації цього процесу за рівнянням:

$$E_a = R \cdot \text{tg} \gamma, \quad (8)$$

де  $R$  – газова константа,  $\text{tg} \gamma$  – тангенс кута нахилу прямолинійної залежності  $\ln k^e$  від  $1/T$  ( $T$  – абсолютна температура). Одержані значення  $E_a$  є високими (див. табл.). Вони свідчать, що гідроліз досліджених ЕАР на основі алюмінію та його сплаву з магнієм після завершення початкового періоду і до початку сповільнення процесу протікає з кінетичними обмеженнями швидкості.



**Рис. 4.** Залежності  $\ln[1/(1 - \alpha)]$  від  $\tau$ , одержані під час гідролізу алюмінію, активованого евтектичним сплавом Ga-In-Sn (5 мас.%), при температурах (°C): 1 – 25, 2 – 40, 3 – 55, 4 – 70.

Таблиця.

**Ефективні константи швидкості та ефективна енергія активації гідролізу алюмінію та сплавів Al-Mg, активованих евтектичним сплавом Ga-In-Sn, при кількох температурах**

Сплав	Температура, °C				$E_a$ , кДж/моль
	25	40	55	70	
	$k^e$ , с <sup>-1</sup>				
Al + 5 мас.% GaInSn	$1.17 \cdot 10^{-3}$	$2.98 \cdot 10^{-2}$	$1.72 \cdot 10^{-1}$	$3.25 \cdot 10^{-1}$	106.9
Al + 5 мас.% GaInSn + 3 мас.% Mg	$1.74 \cdot 10^{-4}$	$7.68 \cdot 10^{-4}$	$2.10 \cdot 10^{-3}$	$6.25 \cdot 10^{-3}$	66.8
Al + 5 мас.% GaInSn + 1.5 мас.% Mg	$2.36 \cdot 10^{-4}$	$8.58 \cdot 10^{-4}$	$4.07 \cdot 10^{-3}$	$8.91 \cdot 10^{-3}$	70.7

## Висновки

Розроблені і досліджені ЕАР на основі алюмінію та сплаву Al-Mg є перспективними для використання в генераторах водню гідролізного типу різної продуктивності, які можуть застосовуватись для живлення воднем паливних комірок.

Алюміній, легований евтектичним сплавом Ga-In-Sn, масові частки якого складають 3-10 %, вступає в реакцію гідролізу з виділенням водню з води уже при температурі 25 °С. Регулювання вмісту легуючого сплаву в ЕАР на основі алюмінію у вказаних межах дозволяє значно змінювати швидкість виділення і накопичення водню при їх гідролізі.

Введення в алюміній, активований евтектичним сплавом Ga-In-Sn (5.0 мас.%), невеликої добавки магнію (1.5 або 3.0 мас.%) приводить до зниження швидкості гідролізу алюмінію і накопичення водню, однак при цьому водень виділяється більш рівномірно, ніж при гідролізі активованого алюмінію без добавки магнію. При температурах гідролізу активованого алюміній-магнієвого сплаву 25 та 40 °С швидкість накопичення водню після завершення початкового перехідного періоду практично постійна, що важливо для живлення воднем паливних комірок.

Підвищення температури від 25 до 70 °С приводить до значного зростання ефективних констант швидкості гідролізу всіх досліджених ЕАР. При цьому значення  $k^e$  при гідролізі активованого алюмінію без добавки магнію перевищують її значення при гідролізі активованих сплавів Al-Mg більше, ніж на порядок. Розраховані значення ефективної енергії активації свідчать про те, що за відсутності блокування поверхні ЕАР продуктами гідролізу їх гідроліз протікає з кінетичними обмеженнями швидкості.

## REFERENCES

### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Козин Л.Ф., Волков С.В. Современная энергетика и экология: проблемы и перспективы. Киев: Наук. думка; 2006. 775 с.
2. Ratnachandran R., Menon R.K. An overview of industrial uses of hydrogen. *Int. J. Hydrogen Energy* 1998; 23: 593-598.
3. Тарасов Б.П., Лотоцкий М.В. Водородная энергетика: прошлое, настоящее, виды на будущее. *Рос. хим. журн.* 2006; 50: 5-18.

4. Варшавский И.Л. Энергоаккумулирующие вещества и их использование. Киев: Наук. думка; 1980. 240 с.
5. Soler L., Macanós J., Mucos M., Casado J. Aluminum and aluminum alloys as sources of hydrogen for fuel cell applications. *J. Power Sources*. 2007; 169: 144-149.
6. Назаров Р.С., Куц С.Д., Кравченко О.В. и др. Водород-генерирующие материалы для источников водорода гидролизного типа. *Альтернативн. энергетика и экология*. 2010; 6(86): 26-32.
7. Parmuzina A.V., Kravchenko O.V. Activation of aluminum metal to evolve hydrogen from water. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2008; 33: 3073-3076.
8. Ambaryan G.N., Vlaskin M.S., Dudoladov A.O. and et al. Hydrogen generation by oxidation of coarse aluminum in low content alkali aqueous solution under intensive mixing. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2016; 41: 17216-17224.
9. Rosenband V., Gany A. Application of activated aluminum powder for generation of hydrogen from water. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2010; 35: 10898-10904.
10. Chen X., Zhao Zh., Liu X. and et al. Hydrogen generation by the hydrolysis reaction of ball-milled aluminum-lithium alloys. *J. Power Sources*. 2014; 254: 345-352.
11. Piyukhina A.V., Ilyukhin A.S., Shkolnikov E.I. Hydrogen generation from water by means of activated aluminum. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2012; 37: 16382-16387.
12. Babak A., Korosh M. A novel method for generating hydrogen by hydrolysis of highly activated aluminum nanoparticles in pure water. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2009; 34: 7934-7938.
13. Korosh M., Babak A. Enhancement of hydrogen generation in reaction of aluminum with water. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2010; 35: 5227-5232.
14. Справочник по электрохимии / Под ред. А.М. Сухотина. Л. Химия; 1981. 488 с.
15. Shkolnikov E.I., Zhuk A.Z., Vlaskin M.S. Aluminum as energy carrier: Feasibility analysis and current technologies overview. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2011; 15: 4611-4623.
16. Xiani Huang, Tong Gao, Xiaole Pan and et al. A review: Feasibility of hydrogen generation from the reaction between aluminum and water for fuel cell applications. *J. Power Sources*. 2013; 229: 133-140.
17. Cheng-Chuan Wang, Ya-Ching Chou, Chia-Ying Yen. Hydrogen Generation from Aluminum and Aluminum Alloys Powder. *Procedia Engineering*. 2012; 36: 105-113.
18. Wang H.Z., Leung D.Y.C., Leung M.K.H., Ni M. A review on hydrogen production using aluminum and aluminum alloys. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2009; 13: 845-853.
19. Mei-Qiang Fan, Fen Xu, Li-Xian Sun. Studies on hydrogen generation characteristics of hydrolysis of the ball milling Al-based materials in pure water. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2007; 32: 2809-2815.
20. Козин Л.Ф., Сармурзина Р.Г. Изучение скорости взаимодействия с водой и микроструктуры алюминий-галлиевых сплавов. *Ж. прикл. химии*. 1981; 54: 2176-2180.
21. Козин Л.Ф., Сахаренко В.А. Кинетика и механизм взаимодействия сплавов на основе алюминия, галлия и таллия с водой. *Укр. хим. журн.* 1984; 50: 9-15.

22. Козин Л.Ф., Сахаренко В.А., Бударина А.Н. Кинетика и механизм взаимодействия активированного алюминия с водой. *Укр. хим. журн.* 1984; 50: 161-169.
23. Козин Л.Ф., Бударина А.Н., Сахаренко В.А. Изучение кинетики взаимодействия алюминия с водой рН-метрическим методом. *Ж. прикл. химии.* 1991; 64: 1429-1435.
24. Козин Л.Ф., Сахаренко В.А. О реакционной способности к воде и микроструктуре алюминий-галлиевых сплавов. *Ж. прикл. химии.* 1990; 63: 542-550.
26. Козин Л.Ф., Волков С.В., Гончаренко С.Г. и др. Кинетика и механизм коррозионного растворения в воде активированного висмутом алюминия. *Укр. хим. журн.* 2009; 75: 3-9.
26. Козин Л.Ф., Бударина А.Н. Изучение кинетики взаимодействия алюминия с водой термохимическим методом. *Ж. прикл. химии.* 1989; 62: 2665-2670.
27. Kravchenko O.V., Semenenko K.N., Bulychev B.M., Kalmykov K.B. Activation of aluminum and its reaction with water. *J. Alloys and Compounds.* 2005; 397: 58-62.
28. Wang W. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319910017283> - cor1mailto: wei.wang@imr.ac.cn, Chen D.M. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319910017283> - cor2mailto: demin.chen.1@imr.ac.cn, Yang K. Investigation on microstructure and hydrogen generation performance of Al-rich alloys. *Int. J. Hydrogen Energy.* 2010; 35: 12011-12019.
29. Pat. 6572836. USA. Int. Cl.<sup>7</sup> C01B 3/02. Method for producing gaseous hydrogen by chemical reaction of metals or metal hydrides subjected to intense mechanical deformations. Schulz R., Huot J., Liang G., Boily S. Publ. 03.06.2003.
30. Пат. 2241656. Россия. МПК<sup>7</sup> C01B 3/10. Способ хранения и получения водорода гидролизом магния для автономных энергетических установок с электрохимическими генераторами. Аваков В.Б., Зинин В.И., Иваницкий Б.А., Кулаков Г.В., Ландграф И.К., Хрестинин М.М. Опубл. 10.12.2004.
31. Пат. 2031834 Россия. МКИ<sup>7</sup> C01B 3/00, C01B 3/08. Гидрореагирующий материал для получения водорода и способ его получения. Кириллов В.И., Ястребов А.Н. Опубл. 27.03.1995.
32. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. Л.: Химия; 1978. 392 с.
33. Evans D.S., Prince A. Thermal analysis of Ga-In-Sn system. *Metal Science.* 1978; 12: 411-414.
34. Ziebarth J.T., Woodall J.M., Kramer R.A., Choi G. Liquid phase-enabled reaction of Al-Ga and Al-Ga-In-Sn alloys with water. *Int. J. Hydrogen Energy.* 2011; 36: 5271-5279.
35. Горюновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. Краткий справочник по химии. Киев: Наук. думка; 1974. 703 с.
36. Манілевич Ф.Д., Козин Л.Х., Данильцев Б.І. та інші. Закономірності гідролізу алюмінію, активованого евтектичним сплавом галію, індію та олова. *Укр. хім. журн.* 2017; 83: 51-59.
37. Горюнов Ю.В., Перцов Н.В., Сумм Б.Д. Эффект Ребиндера. М.: Наука; 1966. 128 с.
38. Дельмон Б. Кинетика гетерогенных реакций. М.: Мир; 1972. 556 с.
39. Барре П. Кинетика гетерогенных процессов. М.: Мир; 1976. 400 с.

## DEVELOPMENT OF ALUMINUM AND MAGNESIUM BASED ENERGY-ACCUMULATING SUBSTANCES CAPABLE TO RELEASE HYDROGEN FROM WATER FOR FEEDING IN FUEL CELLS

Manilevych F.D., Pirskyy Yu.K., Danil'tsev B.I., Kutsyi A.V., Kozin L.F.

Hydrogen production by the hydrolysis of energy accumulating substances (EAS) becomes very important owing to the intensive development of fuel cells. In this work the aluminum and Al-Mg alloys (3.0 or 1.5 wt.% Mg) activated by eutectic alloy of Ga-In-Sn (3-10 wt.%) were prepared, and volumetric measurements of hydrogen evolved during the hydrolysis of such EAS at temperatures 25-70 °C were performed. It was found that such activated aluminum reacts with water even at 25 °C, and hydrolysis rate increases when eutectic alloy content rises. Doping of the activated aluminum with Mg (3.0 or 1.5 wt.%) leads to decrease of aluminum hydrolysis rate but hydrogen evolves more uniformly. Effective rate constants during hydrolysis of all investigated EAS significantly rise when temperature is elevated from 25 to 70 °C. Hydrogen evolution rates at the hydrolysis of investigated aluminum based alloys are sufficient for feeding of fuel cells with hydrogen.

# ОТРИМАННЯ ВОДНЮ ІЗ ВОДИ НА СВІТЛОЧУТЛИВОМУ АНОДІ РЕВЕРСИВНОЇ ПАЛИВНОЇ КОМІРКИ З ОПЦІЄЮ АКУМУЛЯЦІЇ ВОДНЮ ТА ГЕНЕРАЦІЇ ЕЛЕКТРИЧНОГО СТРУМУ

Ткаченко Т.В., Каменських Д.С., Євдокименко В.О., Корж Р.В.,  
Кашковський В.І., Бортишевський В.А.

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря НАН України,  
вул. Мурманська, 1, Київ-94, 02094, Україна, ttv13ttv@gmail.com, kash54vik@gmail.com

## Вступ

Нині водень, в основному, виробляють із традиційної гідрогеновмісної сировини: метану, природного газу, вугілля і води. Новітні розробки дозволяють залучити у виробництво альтернативну сировину – біомасу. Основним недоліком процесів переробки викопних палив є їх низька ефективність при високих витратах. До того ж, вони супроводжуються значними супутніми викидами діоксиду вуглецю.

Серед перерахованих джерел гідрогену найбільш природною сировиною як з економічної, так і з екологічної точки зору, є вода. Для її розщеплення із застосуванням сонячної енергії розроблено декілька методів. Фотогальванічний електроліз води має в недоліках використання дорогих протонопровідних мембран і лужних електролітів. Термохімічне розщеплення потребує високих температур – 700–1000 °С. Для фотобіологічного розщеплення характерні низька продуктивність і високі витрати на підтримання життєдіяльності мікроорганізмів. Найбільшу увагу сьогодні приділяють дослідженням фотоелектрохімічного (ФЕХ) та фотокаталітичного (ФК) розщеплення води.

У 1972 році Honda і Fujishima запропонували спосіб отримання водню на електроді із оксиду титану під дією УФ-випромінювання у ФЕХ-комірці (ФЕХК) з платиновим протиелектродом. Принципи ФЕХ отримання водню були перенесені Allen J. Bard на гетерогенний фотокаталіз. Протягом наступних 50 років цей нау-

ковий напрямок стрімко розвивався. За цей час були детально досліджені  $\text{TiO}_2$  і близький до природного комплекс із чотирьох катіонів марганцю у фотосистемі II (V. Yachandra та ін.) та дво-залізний центр у гідрогеназах (D. Heinekey з співроб.). Для фотокаталізу були запропоновані також оксиди металів конфігурації  $\text{ABO}_3$  типу  $\text{SrTiO}_3$  (дослідницька група K. Domen) і  $\text{NaTaO}_3$  (H. Kato, A. Kudo). Для отримання водню може бути використаний і поліпарафенілен (K. Yoshino з співроб.). На жаль, усі вони працюють лише в УФ-діапазоні, який становить лише 4 % сонячного спектру [1-3].

В останнє десятиріччя група під керівництвом K. Domen запропонувала в ролі фотоелектродів і фотокаталізаторів (окси)сульфіди та (окси)нітриди (наприклад,  $(\text{Ga}_{1-x}\text{Znx})(\text{N}_{1-x}\text{Ox})$ ). Перспективним вважають також сульфідні металів (Pt/PdS/CdS, наукові групи J. Gong і L. Guo). Фотохімічну активність сульфідних напівпровідників запропоновано покращувати введенням до їх складу графену в окисненій та відновленій формах (групи Y. Lio, J. Gong, Q. Zhang, M. Jaroniec та інші). В присутності витратного донора виробляти водень із води здатний полімерний нітрид вуглецю у чистому вигляді (M. Antonietti та ін.) та з різними модифікаторами, нанесений на напівпровідники із  $\text{TiO}_2$  (X. Lu),  $\text{CuGaSe}_2$  халькопіритної структури (T. Schedel-Niedrig). Використання цих напівпровідників дозволяє розширити поглинання сонячного світла майже до жовтого діапазону [4-6].

Запропоновано декілька варіацій фотоелектрохімічних комірок. Наприклад, S. Licht зі співроб. представили концепцію тандемних комірок (з послідовно розміщеними забороненими зонами (multiple bandgap tandem cell)) і показали ефективність перетворення фотонів світла-у-водень 18,3 % при використанні фотоелектродів AlGaS/Si та RuO<sub>2</sub>/Pt та підвищенні ефективності до 19,3 % при створенні багато-перехідних відновлюваних комірок.

В Україні властивості оксиду титану у вигляді плівок досліджують в Інституті проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України під керівництвом Ю. Солоніна, у вигляді наносфер – в Інституті фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України під керівництвом П. Стрижака. Нанокompозитні електродні матеріали розробляє група В. Походенка (Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України). Над розробкою полімер-електролітних мембран на основі органо-неорганічних гібридів для паливних комірок працює група під керівництвом В. Шевченка (Інститут високомолекулярних сполук НАН України).

Однак, низька адсорбція фотонів світла, швидка рекомбінація заряду, нестабільність напівпровідникових матеріалів протягом хімічного процесу залишаються ключовими недоліками, які обмежують великотонажне промислове виробництво.

Мета роботи полягала у розробці способу отримання водню розщепленням води на фотосенситивному аноді реверсивної паливної комірки, яка дозволяє акумулювати отримуваний водень та використовувати його для генерації електричного струму.

### Експериментальна частина

Фотоелектрохімічне дослідження розщеплення води виконували в умовах розробленої фотоелектричної комірки, конструктивна схема якої подана на рис. 1а. Комірка виконана у несному каркасі із кришок (1) і (5) та рамок (2) і (4), виконаних із оміднених склотекстолітових пластин товщиною 1,5–2 мм. З більшої площі пластин оміднення було видалене. Залишили оміднення лише в місцях підведення і зняття електричних зарядів з каталізаторів. Герметичність комірки забезпечувалася встановлен-

ням між кришками і рамками прокладок, виконаних із фотопластової плівки (на рис. 1а показані пунктирною лінією) і зтягуванням всієї конструкції болтами М-6.

Поперечний переріз комірки, поданий на рис. 1б, показує, що фотокаталізатор (3), нанесений на фільтрувальний папір (2) тісно прилягає до протонопровідної мемрани Nafion (1). З іншого боку до мемрани так само тісно прилягає каталізатор відновлення протонів (4), нанесений на таку саму смужку фільтрувального паперу (2). З зовнішніх боків до обох каталізаторів приєднані крупно-комірчасті сітки для збирання зарядів (5), до яких під'єднані струмопідводи. Увесь пакет у несному каркасі занурювали у воду. Потік зарядів через комірку та їх накопичення на каталітичних електродах реєстрували за допомогою амперметра і вольтметра (рис. 1в).

Зразки графітоподібного субнітриду вуглецю (ГСВ) синтезували методом піролізу амонію роданіду (NH<sub>4</sub>SCN) у відповідності з методикою [7]. Склад, структуру і фізико-хімічні властивості синтезованого ГСВ визначено методами рентген-флуоресцентного аналізу, рентгеноспектрального аналізу, елементного аналізу, скануючої електронної мікроскопії, Фур'є ІЧ-спектроскопії, визначено питому провідність, а також виокремлено електронну та протонну складові. Синтезований ГСВ являє собою шарувату структуру з системою триазинових і гептазинових циклів, загальної формули близької до C<sub>6</sub>N<sub>9</sub>H<sub>2</sub>O [7].

Зразки суміші оксидів заліза (II) і (III) (CO<sub>3</sub>, FeO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, брутто-формула Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) – отримували методом самозбирання в присутності поверхнево-активної речовини із залученням модифікованого методу співосадження [8].

Катодний фотокаталізатор готували шляхом змішування CO<sub>2</sub> та отриманого порошку ГСВ у масовому відношенні 1:1. Отриману суміш наносили на вологу смужку фільтрувального паперу, забезпечену мідними струмовиводами, площею 0,82 см<sup>2</sup>. Маса нанесених композитів складала 4–5 мг.

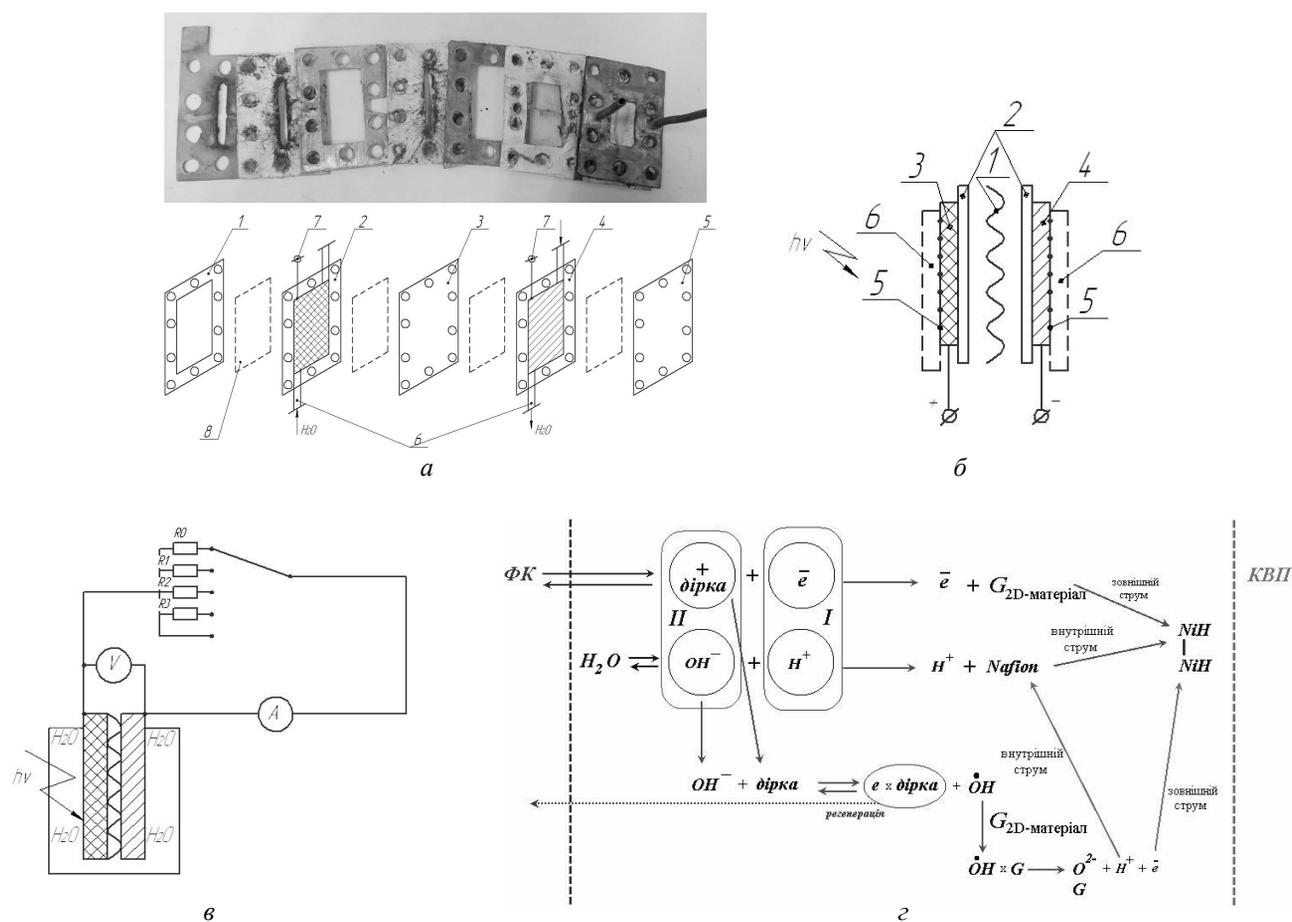
Анодний електрокаталізатор на основі суміші нанорозмірних оксидів заліза (II) і (III) та отриманого порошку ГСВ наносили на аналогічний мокрий фільтрувальний папір з мідним струмовиводом. Маса нанесеного каталізатора у вигляді вологої пасти складала 6–7 мг.

Структурний аналіз, виконаний методом порошкової рентгенівської дифрактометрії (Rigaku MiniFlex 600, Cu K $\alpha$ ), показав присутність чіткого піку при 26,49° і вузького плеча при 43,6°. Ці піки характеризують наявність у дослідженому зразку графітоподібної структури, характерної для g-C6N7. Піки, які характеризують кристалічні форми CO<sub>2</sub> у рентенограмі відсутні. Відтак можна зробити висновок про те, що FeO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, нанесений на ГСВ, має містити дві фази: аморфну фазу CO<sub>2</sub> і шарувату структуру ГСВ.

Нікель-молібден-алюмооксидний (АНМ) катализатор, за складом аналогічний промислового катализатору гідрокрекінгу КПП-1 (70% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 20% MoO<sub>3</sub>, 10% NiO), готували методом співосадження з водних розчинів нітратів

алюмінію та нікелю і *para*-молібдату амонію. Елементний склад, питому поверхню і активні центри алюмо-нікель-молібденового катализатора досліджували методами рентгеноструктурного мікроаналізу (РСМА), скануючої електронної мікроскопії (СЕМ), РФЕС і рентгенофазового аналізу (РФА). Комплексом фізико-хімічних методів показано, що поверхневий шар пасивованого АНМ катализатора містить оксиди нікелю (Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), молібдену (MoO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub>, MoO<sub>11</sub>) та алюмінію Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> із загальним складом Ni<sub>2,8</sub>Mo<sub>16,3</sub>Al<sub>2,3</sub>O<sub>68,6</sub>. Елементний склад поверхневого шару активного компонента НМА глибиною до 5 нм можна подати формулою (% ат.): Ni<sub>2,9</sub>Mo<sub>14,2</sub>Al<sub>12,7</sub>O<sub>70,2</sub>.

Як протонопровідний матеріал для діапазону температури від 120 до 400 °С з високим



**Рис. 1.** Конструктивна схема фотоелектрокаталітичної комірки (а): 1 – кришка комірки з боку аноду з віконечком зі скла; 2 – рамка для завантаження фотокатализатора зі струмомірачем і підведенням вихідної води та відведенням кисню з надлишковою водою; 3 – протонопровідна мембрана Nafion; 4 – рамка для завантаження катализатора відновлення протонів зі струмомірачем і підведенням вихідної води та відведенням водню з надлишковою водою; 5 – кришка глуха з боку катоду; поперечний розріз комірки (б): 1 – протонопровідна мембрана; 2 – смужки фільтрувального паперу; 3 – фоточутливий анодний катализатор (ФК); 4 – катализатор відновлення протонів (КВП); 5 – сітчасті струмомірачі; 6 – вода; електрична схема фотоелектрохімічної комірки (в) та схема розщеплення води у фотоелектрохімічній комірниці (г).

рівнем інжектваної протонної провідності обрано продукт окиснювальної дегідрополіконденсації ацетилену (ДГПКА). Його одержували шляхом полімеризації ацетилену в інертному середовищі в присутності солей двовалентної міді у відповідності з методикою [9]. Результатами елементного аналізу, Фур'є ІЧ-спектроскопії, рентгеноспектрального мікроаналізу та СЕМ показано, що синтезований полімер містить у своїй структурі системи спряжених зв'язків між атомами вуглецю [10].

## Результати

Процес розщеплення води на фотокаталізаторах (ФК) передбачає перебіг двох реакцій: окиснення води й відновлення протонів до молекулярного водню.



Спектроскопічні кінетичні дослідження показують, що для формування молекули кисню необхідно згенерувати чотири дірки. У часовому вимірі цей процес відбувається на п'ять порядків повільніше, ніж відновлення чотирьох протонів. Ця фатально низька швидкість окиснення ОН-груп призводить до того, що переважно стає конкуруюча реакція розпаду екситону (зворотна у вищенаведеному рівнянні), яка веде відновлення активного центру фотокаталізатора. Швидкість рекомбінації оцінена у мікросекундах. Саме рекомбінація екситону визначає низький вихід цільових газових продуктів (водню та кисню) – до 1 % від кількості утворених екситонів.

Для збільшення часу рекомбінації екситонів застосовують фотоелектрохімічні комірки. Їх призначення полягає у відведенні електронів із зони взаємодії пари “електрон-дірка” шляхом накладання електричного поля зміщення. Електричне поле формується за рахунок додаткового введення електроду, виконаного на основі каталізаторів (Pt, Pd, Ni тощо), які відповідають за відновлення протонів електронами. При зануренні пари електродів у воду або вод-

ний розчин електроліту на них формується електрорушійна сила (ЕРС), величина і напрямки якої залежить від багатьох факторів. Сама ця ЕРС зумовлює початкове електричне поле для поляризації та утримання від рекомбінації утвореного екситона. Таким чином, розроблена фотоелектрохімічна комірка складається із пари: фотокаталізатор, що діє як анод і відповідає за утворення екситонів у “світловій” реакції, та каталізатор відновлення протонів, що діє як катод у “темновому” процесі.

Випробування розробленої комірки, суміщене з пошуковим добором найактивнішого фотокаталізатора, виконували при сталому освітленні приймального вікна комірки 6000–8000 люкс, визначеного за показниками люксметра LX1010В. Як оцінювані параметри визначали потенціал на розімкнених електродах ( $\phi_0$ ), струм замикання ( $I_s$ ) і вихід водню, утвореного в катодній камері. Вихід водню визначали перерахунком за формулою Фарадея значення струму електронів через амперметр  $A$  (див. рис. 1в). Кількість електронів, перенесених через зовнішній ланцюг із анодної камери в катодну, є еквівалентною кількості протонів, перенесених із анодної камери в катодну через внутрішній ланцюг за допомогою протонопровідної мембрани. Кореляція еквівалентності електронів і протонів з кількістю виділеного водню досліджена і підтверджена при дослідженні роботи “протонного” насосу [11].

Однією з умов отримання адекватних результатів оцінювання виходу водню є підтримання постійної різниці потенціалу на електродах за умови максимально можливого струму. Така умова досягалася добром обмежувального опору  $R$  (див. рис. 1в). При змінному опорі, яким обмежували зовнішній струм, досягали сталості у часі різниці потенціалів на електродах.

Процес розщеплення води (рис. 1г) на фотокаталізаторі (ФК) передбачає перебіг двох реакцій: окиснення води з виділенням кисню і відновлення протонів з утворенням водню. Для запобігання швидкої рекомбінації екситону та повернення електрона у валентну зону, сформований електрон переноситься через 2-D матеріал (наприклад, графітоподібний карбон субнітрид або графен) і зовнішній електричний ланцюг в катодну зону на активний центр нікель-алюмо-молібденового каталіза-

тора відновлення протонів (КВП). КВП заряджається негативно, а ФК – позитивно за рахунок одночасного утворення протонів. Протони, які мають високу рухливість, передаються протонопровідною мембраною по внутрішньому ланцюгу в катодну зону до того ж самого активного центру до доставленого раніше електрона. Відбувається рекомбінація протона з електроном за безпосередньої участі нікелевого центру з утворенням структури Ni–H. Взаємодія двох сусідніх центрів Ni–H забезпечує вивільнення молекулярного водню. Таким є шлях перетворення пари I “електрон – протон”.

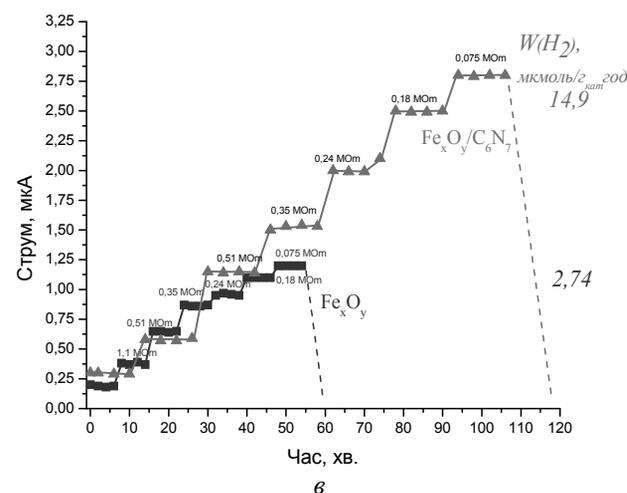
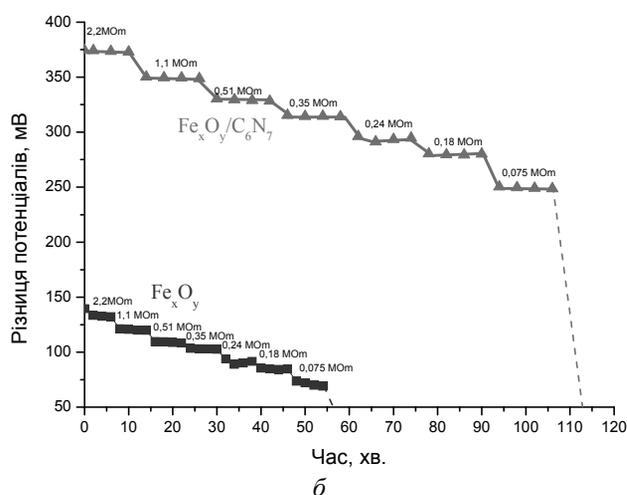
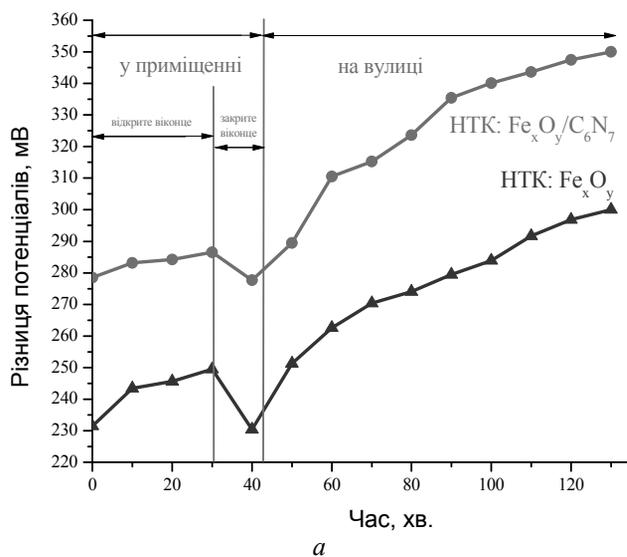
Шлях перетворення пари II “дірка – гідроксильна група” станом на сьогодні ще не з’ясований. Як найпростіший варіант механізму розглядається утворення ОН-радикалу і регенерація активного центра ФК. Утворений ОН-радикал здатен взаємодіяти з 2D-наноматеріалом, окиснюючи його, при цьому вивільняючи протон і електрон (друга пара). Останні, аналогічно до поведінки до пари I, відправляються до активного центра КВП. У такий спосіб реалізується двохелектронна схема, за якої кисень не виділяється у вигляді молекулярного кисню, а зв’язується з 2D-наноматеріалом. Тип зв’язку 2D-наноматеріалу з киснем вимагає з’ясування у подальших дослідженнях.

Запропонована конструкція фотоелектрохімічної комірки була протестована в процесі отримання водню у двох температурних діапазонах.

Активність низькотемпературної комірки (НТК) з робочою температурою від 18 до 85 °С оцінювали в умовах розробленої і змонтованої фотоелектрохімічної комірки (рис. 1).

Дослідження продуктивності фотохімічних комірок під дією прямого сонячного світла виконували щоденно впродовж двох годин з 12 до 14 години впродовж травня – червня за умов безхмарної погоди. Зміна різниці потенціалів, яка виникає на електродах розімкненого електричного ланцюга, в часі подана на рис. 2а. Значення різниці потенціалів, відзнятих до 30 травня, зареєстровані у приміщенні при відкритому віконечку анодної кришки. Різке падіння різниці потенціалів на 40-й хвилині зумовлене закриттям віконечка фотокатализатора шторкою при переміщенні їх на вулицю під прямий вплив сонячного випромінювання.

Під впливом світла комірка починає нарощувати різницю потенціалів до 130 хвилини



**Рис. 2.** Зміна різниці потенціалів на електродах розімкненого електричного ланцюга під дією сонячного випромінювання (а) та діапазон активності навантаження (б) та зміна струму у зовнішньому ланцюзі ФЕХК при активному навантаженні та максимальна швидкість утворення водню (в)

експерименту. Після цього швидкість наростання стає незначною. Найвища максимальна різниця потенціалів 340–350 мВ (рис. 2а, крива 3) спостерігається для зразка на основі суміші оксидів заліза і субнітриду вуглецю (Fe/CN). У випадку замикання аноду і катоду без введення обмежувального опору в ланцюзі з’являється т.з. струм короткого замикання. Для зразка (Fe) він досягає 15–20 мкА, для (Fe/CN) – до 70 мкА. При цьому різниця потенціалів на електродах комірки падає до нуля, а іноді перекидає у негативні значення. Після короткого замикання комірка втрачає високий рівень чутливості до світла, який повільно відновлюється впродовж наступних 3–4 годин [12].

Така поведінка фотокомірок на основі суміші оксидів заліза з 2D-матеріалом свідчить про високу чутливість фотокомпозитів до сили струму у комірці. Струм високих значень надовго вимикає або інгібує фотокаталізатор. Тому наступні дослідження були спрямовані на оцінювання діапазонів інтенсивності струму, у яких робота комірки реалізовувалася б за стабільної різниці потенціалів. Для цього потік електронів від фотоаноду до катоду у зовнішньому ланцюзі обмежували різними активними омичними опорами. Діапазон величин опору складав від 2,2 до 0,075 МОм. Залежність зміни різниці потенціалів на електродах комірок від величини активного опору подана на рис. 2б. З наведених даних видно, що зі зменшенням величини активного навантаження різниця потенціалів на електродах знижується. Кожен опір витримували увімкненим 10 хв., протягом яких встановлювалася і стабілізувалася різниця потенціалів. Рис. 2в подає результати дослідження залежності струму у зовнішньому ланцюзі від часу випробувань при різних активних опорах, увімкнених в ланцюг послідовно.

Дані зі зміни різниці потенціалів і струму (рис. 2б і 2в відповідно) з плином часу взаємно пов’язані, оскільки вони були відзняті впродовж одного експерименту. Але струмові криві відіграють провідну роль у роботі фотоелектрохімічної комірки. Інтенсивність струму має свою максимальну межу, яка для кожного зразка має певне значення, прив’язане до різниці потенціалів на електродах.

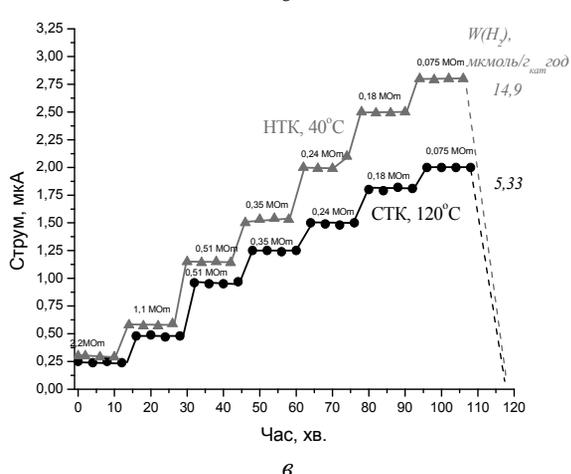
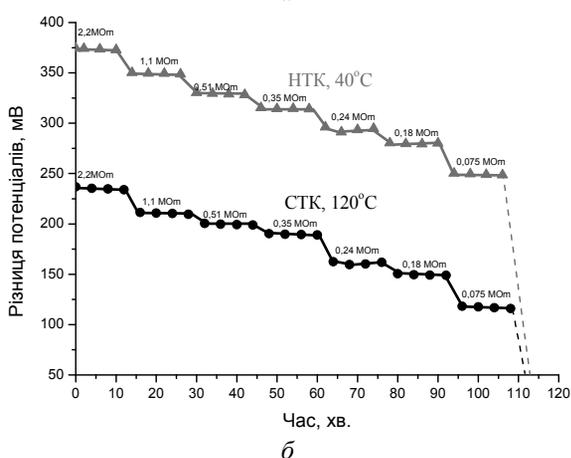
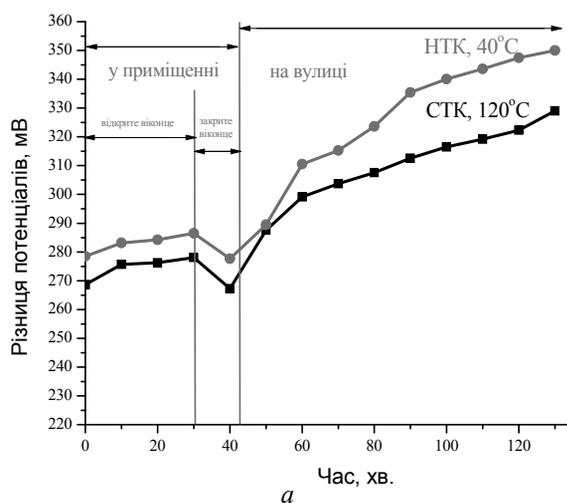
Як відомо, електричне поле певної спрямованості сприяє переходу електрона між рівня-

ми Фермі із валентної зони в зону провідності за рахунок зменшення ширини забороненої зони, тобто електричне поле сприятиме перебігу прямої реакції утворення зарядів, в першу чергу, електронів, які перетікають під впливом цього поля через вуглецевий матеріал і металічний провідник на катодну сторону до нікелевого центра каталізатора відновлення протонів. Одночасно з відходом електрону сформована на фотокаталізаторі “дірка” компенсується зарядженим гідроксидом  $\text{OH}^-$  і утворює протон  $\text{H}^+$ . Останній приєднує певну кількість молекул води, тим самим компенсуючи свій позитивний заряд, і під дією або зовнішнього електричного поля, або різниці потенціалів, що виникає на межі поділу фаз фотокаталізатор / протонопровідна мембрана / каталізатор відновлення, спрямовується в катодну зону, де відновлюється з утворенням молекул  $\text{H}_2$ . Тобто, навіть схематичний аналіз роботи ФЕХК показує позитивний вплив на зовнішнього або внутрішнього електричного поля на гальмування реакції рекомбінації зарядів.

Криві зміни струму зовнішнього ланцюга впродовж часу (див. рис. 2в) були використані для розрахункової оцінки кількості водню, вивільнюваного на катоді. Такий метод був апробований у [11] при дослідженнях створення електричних комірок, які працюють в режимах протонних насосів, спрямованих на з’ясування перенесення протонів через різні протонопровідні мембрани під дією накладеної зовнішньої напруги. Розрахунок виділеного водню за максимальними значеннями струму для синтезованих фотокаталізаторів дав наступні значення виходів водню: Fe – 2,74 мкмоль/(г<sub>кат</sub> \* год), Fe/CN – 14,9 мкмоль/(г<sub>кат</sub> \* год). Отримані значення водню знаходяться на рівні значень, отриманих у зарубіжних лабораторіях і дослідницьких центрах [2, 13–17] на вісмутових і танталових напівпровідникових композиціях, які відповідають значенням 16–22 мкмоль/(г<sub>кат</sub> \* год).

Активність середньотемпературної комірки (СТК) з робочою температурою від 120 до 400 °С оцінювали з протонопровідним матеріалом ДГПКА. Дослідження виконували під дією прямого сонячного світла щоденно впродовж двох годин з 12 до 14 години впродовж травня – червня за умов безхмарної погоди при додатковому нагріванні комірки вище 120 °С. Зміна

різниці потенціалів в часі, яка виникає на електродах розімкненого електричного ланцюга, подана на рис. 3а.



**Рис. 3.** Зміна різниці потенціалів на електродах розімкненого електричного ланцюга під дією сонячного випромінювання для низько- і середньотемпературної комірок (а) та залежність різниці потенціалів на електродах НТК і СТК від діапазонів активного навантаження (б) та струму у зовнішньому ланцюзі НТК і СТК при активному навантаженні та максимальна швидкість утворення водню (в).

Під впливом світла СТК подібно до НТК починає набирати різницю потенціалів до 130 хвилини експерименту (рис. 3а, крива СТК). Після цього швидкість наростання стає незначною. Найвище досягнуте значення різниці потенціалів для цієї комірки складає 310–320 мВ.

В цілому, середньотемпературна комірка при 120 °С показала знижену на 10-13 % активність порівняно з низькотемпературним зразком при 40 °С. Підвищення температури мало б активність комірки наростити за рахунок підвищення активності фотокаталізатора, концентрації утворюваних зарядів і швидкості рекомбінації протонів. Проте за таких умов негативну роль відіграє низька провідність протонопровідного матеріалу на основі продукту ДГПКА. За досліджуваних умов (120 °С) його провідність є низькою, а відтак цей матеріал не забезпечує високої швидкості транспорту утворюваних зарядів.

Струм замикання для СТК при замиканні аноду і катоду без введення обмежувального опору в ланцюзі становить 30–35 мкА (для НТК – до 70 мкА). Стабілізація потоку зарядів за допомогою введення активних омичних опорів від 2,2 до 0,075 МОм забезпечувала підтримання різниці потенціалів на електродах (рис. 3б).

Криві зміни струму зовнішнього ланцюга впродовж часу (рис. 3в) дозволили теоретично оцінити, що кількість водню, вивільнюваного на катоді при 120 °С, складатиме 5,33 мкмоль/(г<sub>кат</sub> \* год). На жаль, отримані значення водню нижчі від значень низькотемпературної комірки. Відтак розробка СТК вимагає вдосконалень для підвищення температури до робочої температури протонопровідного матеріалу на основі продукту ДГПКА.

Отриманий водень в розробленій комірці збирається, акумулюється і зберігається за допомогою протонного насоса з металогідридним компонентом.

При перемиканні комірки в реверсний режим відбувається розщеплення водню на катодному каталізаторі до протонів за схемою  $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ . Утворені електрони через зовнішній ланцюг із стурмовиводів, амперметра А та навантаження R надходять на фотоанод. Одночасно утворені протони через протонопровідну мембрану (по внутрішньому ланцюгу) передаються до аноду, де відбувається їх

взаємодія з киснем, отриманим раніше в результаті “світлового” розкладу води і збереженим в складі аноду:  $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{E}$ , де E – робота електричної енергії.

Таким чином, суміщення процесів отримання водню розщеплення води, його акумуляції та генерації електричного струму за відсутності освітлення реалізується у пропонованій комірці, принципова схема якої подана на рис. 4а.

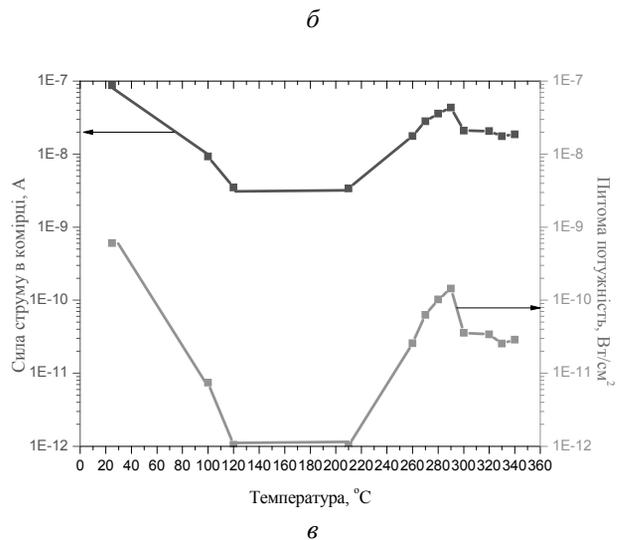
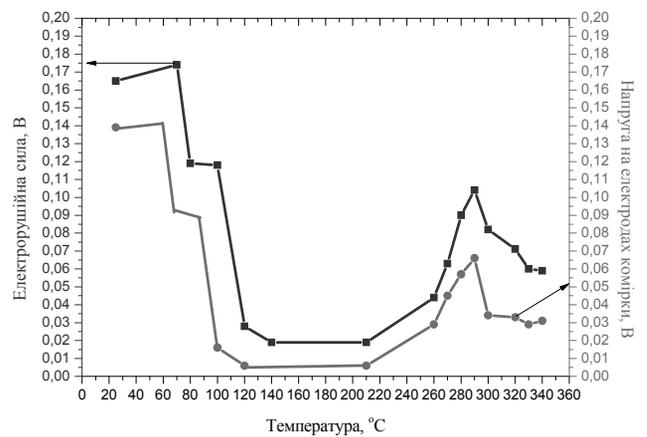
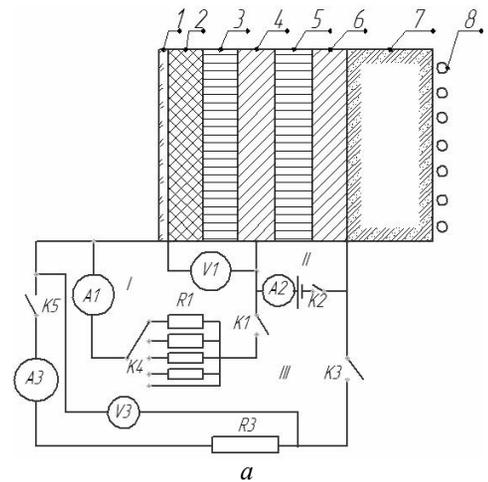
У розробленій конструкції світлопроникний (поз. 1), фотокаталітичний (2), протонопровідний (3) і протонівідновлюючий (4) матеріали складають блок, відповідальний за функцію розщеплення води й генерації водню. Електрична схема цього блоку відповідає колу I.

Блок протонного насоса містить в своєму складі протоногенеруючий (4), протонопровідний (5) і протонівідновлюючий (6) матеріали. Він виконує функцію перекачування водню в накопичувальний матеріал (7) і забезпечується роботою електричного кола II.

Опція генерації електричного струму за відсутності освітлення реалізується в режимі реверсу електричного струму по колу III при рахунок віддачі накопиченого водню із матеріалу (7), його іонізації на протоногенеруючому матеріалі (6 і 4) та транспорту через протонопровідні матеріали (5 і 3) до анодного каталізатора окиснення (2). За необхідності ФЕХК може підігріватися за допомогою нагрівального елемента (8).

Дослідження активності розробленої й змонтованої комірки в режимі реверсу (за контуром III) виконували в діапазоні температури 20-340 °С. Як протоногенеруючий матеріал застосовували АНМ каталізатор, як протонопровідний матеріал – продукт ДГПКА з діапазоном робочої температури до 400 °С. Каталізатором окиснення виступав композит суміші оксидів заліза й графітоподібного карбон субнітриду. Тестування роботи комірки в режимі реверсу (а по суті в режимі паливного елемента системи водень-кисень) проводили на модельній газовій суміші  $\text{H}_2 + \text{He}$  (об’ємна частка водню 5 %). Як окисник подавали кисень у складі повітря.

При розімкненому ключі K5 реєстрували електрорушійну силу (ЕРС), яка виникала в комірці. В режимі замкненого кола III електрони до аноду подавалися через обмежувальний опір R2 величиною 1430 Ом. Так визначали робочу напругу (Uроб) на електродах комірки.



**Рис. 4.** Принципова схема ФЕХК з опцією акумуляції водню та генерації електричного струму в режимі реверсу (а): 1 – світлопроникний шар; 2 – фотокаталітичний матеріал; 3, 5 – протонопровідна мембрана; 4, 6 – каталізатор відновлення протонів; 7 – водненакопичувальний шар; 8 – нагрівальний елемент та залежність електрорушійної сили й робочої напруги (б) і сили струму крізь комірку й питомої потужності (в) на електродах ФЕХК в режимі реверсу від температури

Залежності вольт-амперних характеристик від температурних умов подані у на рис. 4б і 4в. З наведених даних видно, що тестована комірка характеризується двома робочими температурними діапазонами: 20-80 °С і 260-320 °С. В цілому, з практичної точки зору всі параметри мають невисокі значення. Однак отримані дані свідчать на користь принципової можливості реалізації ФЕХК з опцією акумуляції водню та генерації електричного струму в режимі реверсу.

Разом з тим, отримані залежності дозволяють проаналізувати можливі механізми роботи комірки в режимі реверсу. Очевидно, нижній діапазон визначається провідністю мембрани, пов'язаною з транспортом протонів за механізмом Гротгуса, який сильно залежить від вологості мембрани.

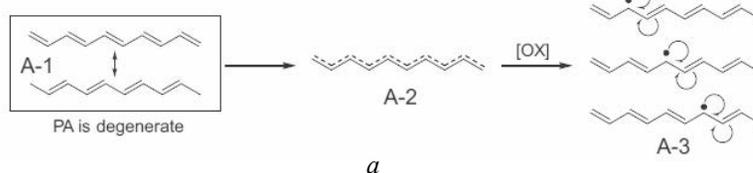
Верхній діапазон задається транспортом зарядів за солітонним механізмом. Такий механізм характерний для спряжених полімерів типу поліацетиленів, поліпірролу, поліпарафеніленів, політіофенів. Спільною властивістю структури згаданих полімерів є поліспряження р-зв'язків основного ланцюга (у випадку поліаніліну це твердження справедливе лише для допованого полімеру). Провідникові полімери вважають квазіоднорізними металами, оскільки взаємодія між ланцюгами полімерів істотно впливає на їх властивості. Перенесення зарядів у них пояснюється з точки зору солітонної теорії [18-20].

Пояснити провідність допованого ПА або інших спряжених полімерів з точки зору іонного або окисно-відновного механізмів не вдається через особливості їх структури. Зокрема, ПА має вироджений основний квантовий стан, описуваний двома структурами із змінними вуглець-вуглецевими подвійними зв'язками і абсолютно однаковою енергією (рис. 5а А-1). Ланцюги ПА з непарною кількістю вуглецевих атомів мають неспарений електрон (нейтральний солітон). При окисненні або віднов-

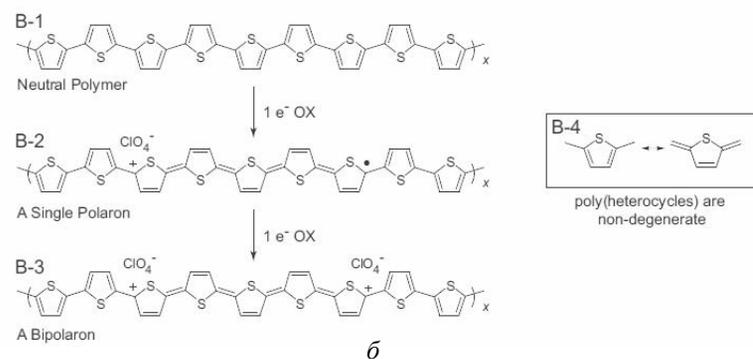
ленні генерується радикал-катіон або радикал-аніон, який рухається вздовж полімерного ланцюга за механізмом, поданим на рис. 5а (А-2 → А-3). Цей заряд володіє властивостями солітонної хвилі і не розсіюється (не гаситься) при проходженні ланцюга. Характеристикою солітону є ширина, пов'язана з тим, що щільність спіну (для нейтрального солітону) або заряду (для катіонного або аніонного солітону) не локалізується на одному атомі вуглецю, а поширюється на декілька. Проходження солітону з одного боку на інший супроводжується вкороченням подвійних зв'язків і подовженням одинарних до їх вирівнювання у центрі солітону. З іншого боку солітону структура подвійних зв'язків зворотна.

Решта полімерів, на відміну від ПА характеризуються не виродженим основним квантовим станом. Полігетероцикли, крім поліізотіа-

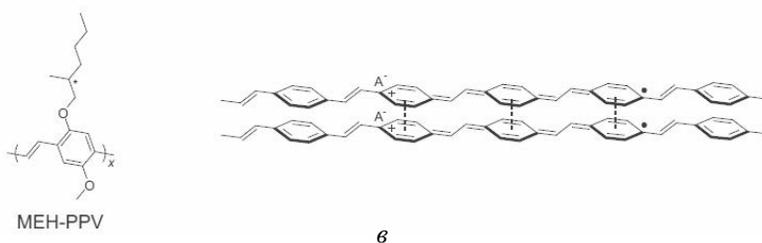
A. SOLITON CHARGE CARRIER IN POLY(ACETYLENE)



B. POLARONS AND BIPOLARONS AS CHARGE CARRIERS



C. π-DIMERS AS AN ALTERNATIVE TO BIPOLARONS



**Рис. 5.** Солітон як спосіб транспорту заряду в допованому поліацетилені (а), полярони і біполярони як носії заряду у допованих полігетероциклах з не виродженим основним квантовим станом (б) та π-димери як альтернативні носії зарядів у спряжених олігомерах (в) (запозичено із [21])

нафтену, мають високоенергетичні ароматичні та хіноїдні угруповання (рис. 5б В-1). Окиснення полігеретотциклів викликає появу радикал-катиону під назвою полярон, делокалізованого на 4-5 кілець (рис. 5б В-2). Такий радикал-катион дає сигнал ЕПР, що відповідає неспареному спіну, і рухається під впливом прикладеного потенціалу вздовж основного полімерного ланцюга.

Подальше окиснення полігетероциклів може зумовити появу другого полярону або дикатиону, названого біполяроном (рис. 5б В-3). На спектрах ЕПР біполярон відповідає невираженому дикатиону, делокалізованому на 4-5 кільцях. Ранніми квантовими розрахунками було показано, що біполярон стабільніший за два полярони на 0,45 eV. Остання величина являє собою різницю між енергією зв'язку біполярону (0,69 eV) і енергіями зв'язку двох поляронів (2 по 0,12 eV) [21].

Безсумнівної крапки у суперечках щодо природи носіїв зарядів у спряжених полімерах досі не поставлено. Теорія електронного транспорту у вигляді поляронів і біполяронів вперше була запропонована в моделі Су-Шріфера-Хігера (Su-Shrieffer-Heeger model (SSH)), яка передбачала існування біполяронів як стабільних носіїв заряду. Пізніше SSH була доповнена континуальною електрон-фононою парною моделлю, запропонованою Фіссером, Бішопом і Кемпбеллом (Fesser-Bishop-Campbell (FBC)) [21].

Розрахунками було показано, що біполярон є стабільним носієм заряду в олігомерах, що складаються із десяти мономерів. У олігомерах із більшою кількістю мономерів відштовхування між двома катіонами в одній дисторсії решітки передбачає існування двох поляронів як більш імовірних носіїв заряду. Парадокс полягає в тому, що якщо ці два полярони дійсно імовірніші, тоді важко пояснити дані ЕПР щодо відсутності спінів у високодопованих полімерах. Часткове вирішення цієї проблеми запропоновано у припущенні про те, що носіями зарядів у високодопованих провідних полімерах виступають р-димери (рис. 5в). Таке припущення дозволяє пояснити існування двох поляронових станів і не суперечить даним ЕПР про спарені спіни на двох звернених один до одного ланцюгах полімеру. Відмінності у ме-

ханізмі транспорту зарядів у вигляді біполяронів і  $\pi$ -димерів спричинюють відмінності в оптичних властивостях полімерів. Транспорт зарядів у вигляді  $\pi$ -димерів спостерігається в олігомерах полі(*p*-фенілвінілену) та полі(тіофенах) [21].

## Висновки

Розроблено композиції перспективних катодних і анодних матеріалів для реверсивної паливної комірки на основі алюмо-нікель-молібденового каталізатора (металевий), графітоподібного вуглецю субнітрид (безметалевий, 2-D структура) і суміші оксидів заліза II і III (амфотерної природи) та відпрацьовано методики їх отримання. Виготовлені каталітичні композиції досліджені як катодні каталізатори фотоелектрохімічної комірки.

Запропоновано склади протонопровідних мембран для низько- й середньотемпературних реверсивних паливних комірок. Фотокомірка обладнана протонопровідною мембраною типу Nafion або продукту дегідрополіконденсації ацетилену, охарактеризовано їх структуру, визначено їх електрохімічні властивості. Розроблено і сконструйовано лабораторний зразок фотоелектрохімічної комірки з опцією акумуляції водню і генерації електричного струму в режимі реверсу. Комірка обладнана прозорим віконцем площею 0,82 см<sup>2</sup> для проходження світла, анодним і катодним каталізаторами, протонопровідною мембраною для рекомбінації протонів і трьома електричними контурами з виводами для підключення вимірювальної апаратури.

Впродовж опромінення прямим сонячним світлом накопичувана різниця потенціалів на розімкнених електродах для низькотемпературної комірки досягала при 40 °С 360–380 мВ, для середньотемпературної при 120 °С – 220–240 мВ. У режимі короткого замкнення фотокаталізатори виявили себе як такі, що генерують електрорушійну силу і струм від 20 до 70 мкА. За умов активного навантаження 0,075–0,18 МОм напруга на електродах середньо- і низькотемпературної комірок встановлюється 125–170 і 260 – 290 мВ, відповідно, при стабільному струмі у зовнішньому ланцюзі 1,65–1,75 та 2,5–2,75 мкА. Отримані значення струму стали основою для розрахунків питомої

активності синтезованих фотокаталізаторів у одержанні водню, які складають 5,33 і 14,9 мкмоль/(гкат<sup>2</sup>год) для середньо- і низько-температурної комірок відповідно. Отриманий водень в розробленій комірці збирається, акумулюється і зберігається за допомогою протонного насоса з металогідридним компонентом. Запропоновано спосіб модифікації катодного композиту системою протонного насоса для акумуляції водню. При перемиканні комірки в реверсний режим відбувається взаємодія водню з окиснювачем і генерація струму у зовнішньому електричному ланцюзі. Отримані температурні залежності вольт-амперних характеристик від умов свідчать про те, що тестована комірка характеризується двома робочими температурними діапазонами: 20-80 °С і 260-320 °С.

Отримані результати викликають науковий інтерес з точки зору розуміння теорії процесів транспорту зарядів у твердих композитних тілах. Подальшого розвитку отримав підхід до розробки механізму фоторозщеплення води за рахунок з'ясування ролі симбіозу композиту анодного фотокаталізатора з нанорозмірними 2-D матеріалами у генерації, відокремленні і транспорті зарядів. З практичної точки зору всі параметри мають невисокі значення, однак свідчать на користь перспективності й принципової можливості реалізації ФЕХК з опцією акумуляції водню та генерації електричного струму в режимі реверсу.

## REFERENCES

### [СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ]

1. Kubota J., Domen K. Photocatalytic water splitting using oxynitride and nitride semiconductor powders for production of solar hydrogen. *The Electrochemical Society Interface* 2013, Summer.
2. Kudo A., Ueda K., Kato H., Mikami I. Photocatalytic O<sub>2</sub> evolution under visible light irradiation on BiVO<sub>4</sub> in aqueous AgNO<sub>3</sub> solution. *Catalysis letters* 1998 ; 53 : 229-230.
3. Ng Y.H., Iwase A., Kudo A., Amal R. Reducing Graphene Oxide on a Visible-Light BiVO<sub>4</sub> Photocatalyst for an Enhanced Photoelectrochemical Water Splitting. *The Journal of Physical Chemistry Letters* 2010 ; 1 : 2607 – 2612.
4. Xie G., Zhang K., Guo B., and et.al. Graphene-based materials for hydrogen generation from light-driven water splitting *Advanced Materials* 2013. – DOI: 10.1002/adma.201301207.
5. P. Zhang, T. Wang, J.L. Gong. Mechanistic Understanding of the Plasmonic Enhancement for Solar Water Splitting *Adv. Mater.* 2015 ; 27 : 5328-5342.
6. Shen S., Guo L., Chen X., Ren F., Mao S.S Effect of Ag<sub>2</sub>S on solar-driven photocatalytic hydrogen evolution of nanostructured CdS *International Journal of Hydrogen Energy* 2010 ; 35 : 7110 – 7115.
7. Trep'yadko D., Korzh R, Kremenetskii V and et.al. Graphitic carbon subnitride: synthesis, structure, electron and proton transport, photoluminescence and thermoelectric properties *Materials Chemistry and Physics* 2018 ; 209C. : 95-106.
8. Basavaiah K., Prasada Rao A.V. Synthesis of Polyesterenesulfonic Stabilized Magnetite Nanoparticles *Chemical Science Transactions* 2012 ; 1 : 382 – 386.
9. В.В. Коршак, А.М. Сладков, Ю.П. Кудрявцев Синтез полимерных ацетиленидов *Высокомолекулярные соединения* 1960 ; 2 : 1824-1827.
10. Бортишевський В.А., Корж Р.В. Каталітична газифікація водної суспензії бурого вугілля за надкритичних умов. В: Під ред. Скорохода В.В., Солоніна Ю.М. Колективна монографія Цільової комплексної програми наукових досліджень НАН України "Водень в альтернативній енергетиці та новітніх технологіях". Київ: КІМ; 2015. с 55-63.
11. Bortyshevskyy V.A., Kamenskyh D.S., Yevdokymenko V.A., Korzh R.V., Tkachenko T.V. and et.al. Synthesis of carbonic-nickel nanostructures and their application for proton pumps. In: *Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems. Part of the series NATO Science for Peace and Security Series C: Environmental Security*; 2008. p 137-149.
12. Бортишевський В.А., Корж Р.В., Третьяк Д.О. Розробка світлочутливого анода та реверсивної паливної комірки для отримання водню із води. Тези доповідей Наукової звітної сесії Цільової комплексної програми наукових досліджень "Фундаментальні аспекти відновлювано-водневої енергетики і паливно-комірчанних технологій", 7 грудня 2016. Київ, 2016. с. 14.
13. Park Y., McDonald J., Choi K.S. *Chemical Society Reviews*. 2013; 42: 2321 – 2337.
14. Jeong H.W., Jeon T.H., Jang J.S., Choi W., Park H. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2013; 117: 9104 – 9112.
15. Chatchai P., Kishioka S., Murakami Y., Nosaka A.Y., Nosaka Y. *Electrochimica Acta*. 2010; 55: 592 – 596.
16. Moniz S.J.A., Zhu J., Tang J. *Advanced Energy Materials*. 2014; 4: 201301590.
17. Fu X., Xie M., Luan P., Jing L. *ACS applied materials & interfaces*. 2014; 6: 18550 – 18557.
18. Jonas F., Schader L. Conductive Modifications of Polymers with Polypyrrroles and Polythiophenes *Synth. Met.* 1991; 41: 831-836.
19. Shacklette L.W., Han C.C. Luly M.H. *Polyaniline Blends in Thermoplastics Synth. Met.* 1993; 57: 3532-3537.
20. Roncali J. Conjugated Poly(thiophenes): Synthesis, Functionalization, and Applications *Chem. Rev.* 1992; 92: 711-738.
21. Thomas C.A. Donor-Acceptor Methods for Band Gap Reduction in Conjugated Polymers: the Role of Electron Rich Donor Heterocycles: A Dissertation...Doctor of Philosophy. Univ. of Florida, 2002. thomas\_c.pdf.

HYDROGEN PRODUCTION FROM WATER OVER PHOTSENSITIVE ANODE  
OF REVERSIBLE FUEL CELL WITH OPTION OF HYDROGEN ACCUMULATION  
AND ELECTRIC CURRENT GENERATION

Tkachenko T.V., Kamenskyh D.S., Yevdokymenko V.O., Korzh R.V.,  
Kashkovsky V.I., Bortyshevskii V.A.

As a result of the work, a method for modifying the cathode composite by a proton pump system is proposed to combine the processes of hydrogen splitting, accumulation and generation of electric current in the absence of lighting. When switching the cell into reverse, the interaction of hydrogen with the oxidiser and the generation of current in the external electrical circuit occurs. The obtained temperature dependences of the volt-ampere characteristics from the conditions indicate that the test cell is characterised by two operating temperature ranges: 20-80 °C and 260-320 °C. From a practical point of view, all parameters have low values, but they are of scientific interest regarding understanding the theory of transport processes of charges in solid composite bodies. And they also testify in favour of the prospect and the principle of the feasibility of the PECC with the option of accumulation of hydrogen and generation of electric current in reverse mode.

# РОЗРОБЛЕННЯ ПРОЦЕСІВ КОНВЕРСІЇ ТВЕРДИХ ОРГАНІЧНИХ ВІДХОДІВ В ЗБАГАЧЕНИЙ ВОДНЕМ СИНТЕЗ-ГАЗ ДЛЯ ВІДНОВЛЮВАНО-ВОДНЕВОЇ ЕНЕРГЕТИКИ ТА ПАЛИВНО-КОМІРЧАНИХ ЕНЕРГЕТИЧНИХ УСТАНОВОК

Дудник О.М., Соколовська І.С.

Інститут вугільних енерготехнологій НАН України, 04070,  
м. Київ, вул. Андріївська, 19, aldudnik@nas.gov.ua

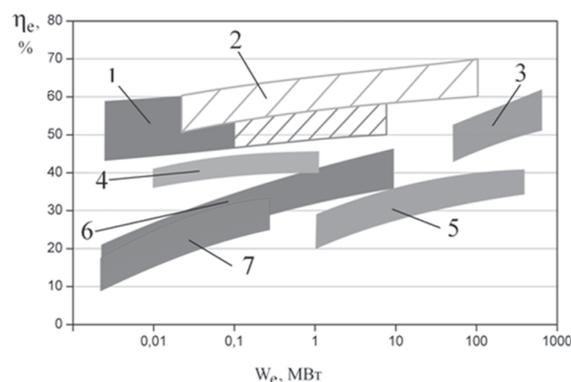
Впровадження новітніх енергоефективних, екологічно чистих технологій конверсії традиційних та альтернативних видів твердого палива є необхідним для розвитку економіки України.

Для конверсії біомаси та твердих органічних відходів (ТОВ) використовуються технології газифікації: в щільному шарі, в бульбашковому та циркулюючому киплячому шарі та в потоці на повітряному, пароповітряному, кисневому та парокисневому дутті. Продукти газифікації використовуються для одержання електричної та теплової енергії в когенераційних енергетичних установках, деревного вугілля, рідинного моторного палива, твердих полімерних матеріалів, аміаку, сірки, будівельних матеріалів та ін. Газифікатори використовуються для полігенерації – одночасного виробництва декількох продуктів з доданою вартістю.

На рис. 1 показано електричний ККД сучасних енергетичних установок (ЕУ) [1]: з твердооксидними паливними елементами (ТОПЕ); з ТОПЕ та газовими турбінами; комбінованого циклу; з водневими полімерними паливними елементами (ППЕ); газотурбінними установками (ГТУ); двигунами внутрішнього згоряння (ДВЗ), мікротурбінами (високооборотними газовими турбінами).

Подальший розвиток технологій газифікації ТОВ пов'язаний з розвитком новітніх технологій електрохімічних генераторів (ЕХГ) на паливних елементах (ПЕ) для децентралізованого використання. Застосування ПЕ в ЕУ

електричною потужністю до 1 МВт з газифікацією ТОВ дозволить збільшити електричний ККД таких установок до 45-60 %. Таким чином, електричний ККД децентралізованих ЕУ буде вище, ніж електричний ККД традиційних ТЕС, на 30-46 %. Завдяки використанню ТОПЕ в складі парогазової установки (ПГУ) з внутрішньоцикловою газифікацією твердого палива можна одержати електричний ККД конденсаційної ТЕС вище 50 % та знизити викиди  $\text{CO}_2$  у довкілля на 30-60 % у порівнянні з викидами  $\text{CO}_2$  з традиційної конденсаційної ТЕС, яка працює на кам'яному вугіллі за критичних параметрів водяної пари. Важливою характеристикою під час впровадження нових



**Рис. 1.** Електричний ККД сучасних енергетичних систем: 1 – з твердооксидними паливними елементами, 2 – з твердооксидними паливними елементами та газовими турбінами, 3 – комбінованого циклу, 4 – з паливними елементами з протонообмінною мембраною, 5 – з газовими турбінами, 6 – з двигунами внутрішнього згоряння, 7 – з мікротурбінами (високооборотними газовими турбінами)

установок є їх вартість. Вартість встановленого кВт ЕУ, дол. США/кВтє: з ТОПЕ – 2000-4000, з ППЕ – 800-1500, з ДВЗ – 80-500, з ГТУ – 800–2500, з ПГУ – 1600-3000.

Водневі ППЕ застосовуються в гібридних ЕУ з використанням сонячних батарей, вітрових енергетичних генераторів, ферментаторів і газифікаторів та розробляються не тільки для одержання електричної енергії з накопиченого водню (прямий процес), а й для отримання водню (працюють як електролізер у зворотному процесі).

### **1. Огляд сучасних процесів газифікації біомаси та твердих органічних відходів, придатних для використання в паливно-комірчаних водневих енергетичних установках. Зразки паливно-комірчаних енергоустановок на відходах біомаси**

У світі продовжуються інтенсивні дослідження процесів конверсії біомаси та ТОВ для одержання водню й синтез-газу з метою їх використання в сучасних водневих енерготехнологіях.

За результатами аналізу процесів газифікації та піролізу біомаси з описом конструкцій промислових установок в роботі [2] визначено, що технології газифікації біомаси та ТОВ найбільш рентабельні в разі використання оберненої газифікації (з низхідним потоком газу) в щільному шарі за теплової потужності газифікатора до 5 МВт. Технологія газифікації з низхідним потоком газу має підвищений інтерес у дослідників в усьому світі завдяки можливості вироблення механічної і електричної енергії з біомаси в невеликих масштабах за доступною ціною [3]. Один і той же газифікатор може бути використаним для різних видів палива, але за різних співвідношень повітря до кількості палива, рівнів температури та складу одержаного газу.

Для збільшення ефективності газифікації біомаси та ТОВ за кордоном проведено комплексні дослідження за такими напрямками: вивчення впливу додавання водяної пари для отримання максимального виходу водню та зниження споживання енергії [4-6]; застосування двостадійних процесів з перерозподілом потоків окислювачів в зони карбонізації та пар-

ціального окислення [7-9]; дослідження впливу повернення частини одержаного газу в газифікатор [10], складу, вологості та розмірів частинок вихідної сировини [11-14]; визначення оптимальної витрати повітря (кисню) та його перерозподілу по зонах на вихід смол [15, 16]; визначення впливу підігрівання пароповітряного дуття на процес газифікації [17]; оцінювання потужностей реакційних об'ємів газифікаторів та застосування нових підходів для збільшення цих потужностей [18]; визначення впливу конструкцій та робочих характеристик газифікаторів на вихід смоли з одержаним газом [19-22]; дослідження впливу перерозподілу повітря, властивостей одержаного коксу та додавання інертних частинок і каталізаторів на газифікацію, застосування каталітичних реакторів для зменшення вмісту смол в одержаному газі [22-24]; газифікація природних та синтетичних твердих органічних відходів [25]; використання повітряних та парових плазмоторів [26].

Аналіз більшості комерційних технологій газифікації твердого біопалива в низхідному щільному шарі до 1988 р. зроблено в монографії [27]. У 2008 р. співробітники університету Берклі (Каліфорнія, США) розробили газифікатор ГЕК з низхідним щільним потоком для газифікації твердої біомаси з гарячим шнеком, в якому здійснювалося сушіння та попередній піроліз палива [28]. В 2002 р. запущено ЕУ з газифікатором Viking та гарячим шнеком для піролізу деревних чіпсів в технічному університеті Данії [29]. Теплова потужність установки щодо витрати деревних чіпсів 68 кВт. Вміст смоли в одержаному газі становив менше 25 мг/нм<sup>3</sup>.

В роботі [30] показано результати випробувань газифікатора з використанням рисового лушпиння та пеллет з рисового лушпиння для роботи ЕУ потужністю 10 кВтє з поршневым двигуном CD800L. Для одержання електроенергії в дизельному генераторі потужністю 25 кВтє [25] використовувався газ, одержаний під час газифікації суміші поліетилену високої щільності та біомаси. На ЕУ електричною потужністю 190 кВт з деревних чіпсів, крім електроенергії, одержувалось ще три продукти: газ, деревне вугілля та екстракт рідини [31]. Загальна ефективність полігенерації становила 96 %.

Важливою проблемою ефективного використання енергії біомаси та ТОВ є розроблення та впровадження нових енергоустановок з газифікаторами та ЕХГ на ПЕ, які в порівнянні з традиційними ЕУ мають такі переваги: висока енергоефективність, найкращі показники щодо шкідливих викидів у навколишнє середовище, можливість незалежного високоефективного децентралізованого використання, надійність та низький рівень шуму [32, 33].

В роботах [34, 35] відмічається важлива роль об'єднання технологій двостадійної газифікації біомаси та ТОПЕ для децентралізованої когенерації. На комбінованій ЕУ з двостадійною газифікацією біомаси тепловою потужністю 0,6 МВт та ЕХГ на ТОПЕ моделювались процеси для розроблення ЕУ тепловою потужністю 3 МВт з електричним ККД нетто 44,9 %.

В США створено нову комбіновану ЕУ електричною потужністю 175 кВт: з газифікатором біомаси Proton Energy; системою сорбції і десорбції водню завдяки зміні тиску Хебес; та ЕХГ на ППЕ фірми Ballard [36].

Впровадження комбінованих ЕУ на ПЕ, які працюють на продуктах газифікації ТОВ є перспективним напрямом розвитку технологій для досягнення високих електричного та термічного ККД. В роботі [37] вказано, що основними технічними завданнями під час розроблення нових ЕУ на ПЕ з внутрішньоцикловою газифікацією ТОВ є інтегрування трьох основних компонентів ЕУ: одержання, очищення та використання газу.

В роботі [38] показано, що наявні на даний час системи очищення газів від шкідливих речовин можуть бути використані для довгострокової експлуатації ТОПЕ за температур 750-950 °С з анодом, в якому використано Ni. В роботі [39] розглядається можливість використання паливного газу після пароповітряної газифікації біомаси в киплячому шарі для роботи ППЕ.

Для випробувань ТОПЕ в університеті м. Перуджа (Італія) використано повітряний газифікатор щільного шару (тепловою потужністю 30 кВт) з низхідним потоком газу [40]. Газифікатор працював на деревних чіпсах. Склад сухого газу після газифікатора, об. %:  $H_2$  – 8,  $CO$  – 11,5,  $CH_4$  – 2,5 %,  $CO_2$  – 19,  $N_2$  – 59. Нижча теплота згоряння паливного газу – 3,2 МДж/м<sup>3</sup>.

Для очищення від смол працював скрубер з використанням відходів рослинної олії. В ЕХГ використано комерційні планарні ТОПЕ. Під навантаженням напруга одного ТОПЕ становила 0,826 В, щільність току – 250 мА/см<sup>2</sup>. Встановлено, що ТОПЕ можуть довгостроково працювати на газі з вмістом смоли до 10 г/м<sup>3</sup>.

В Швейцарському федеральному технологічному інституті (м. Цюріх) створено ЕУ, в якій використано газифікатор щільного шару з висхідним потоком газу та ЕХГ на ТОПЕ – PSI B-IGFC [41]. Батарея ТОПЕ розроблена фірмою Hexis AG та складається з 5 ТОПЕ з активною площею 60 см<sup>2</sup> кожний. Середня температура всередині батареї ТОПЕ 950 °С. Конверсія смоли в установці відбувалась завдяки використанню: водяної пари в газифікаторі (та збільшенню вмісту водню в одержаному газі з 8,01 до 11,6 об. %), гарячого циклона, системи каталітичного парціального окиснення високомолекулярних сполук (ВМС) (яка працює зі залученням каталізатора VZM79 за температури < 800 °С з додаванням повітря 0,9 м<sup>3</sup>/год), оксиду цинку (для очищення газу від сірки) без суттєвого зміння конструкції газифікатора. Газифікатор працював під тиском 0,3 МПа за витрати повітря 1,5 м<sup>3</sup>/год та пеллет – 1,12 кг/год. Витрата водяної пари (550 °С) з парогенератора в газифікатор становила 0,6 кг/год. Температура газу після газифікатора – 690 °С. Температура газу перед ТОПЕ – 550 °С.

Таким чином, найбільш рентабельними, простими та ефективними газифікаторами тепловою потужністю до 5 МВт є газифікатори щільного шару з низхідним потоком газу; завдяки проходженню ВМС продуктів карбонізації через шар коксу в зоні парціального окиснення газифікатора вдається одержати газ з найнижчим вмістом ВМС, та як результат – одержати після охолодження газ з низьким вмістом смол; один і той же газифікатор зі щільним шаром та низхідним потоком газу може бути використаний для конверсії різних видів твердих палив; газифікатор зі щільним шаром та низхідним потоком газу може бути використаний для полігенерації – одночасного одержання декількох продуктів. Застосування двостадійних процесів газифікації ТОВ в щільному шарі з низхідним потоком дозволяє збільшити хімічний ККД газифікації та одержати газ з підвищеною

теплотою згоряння; використання пароповітряної газифікації ТОВ замість повітряної газифікації дозволяє збільшити вихід водню з одержаним газом у 2-3 рази (0,5-0,85 нм<sup>3</sup>/кг твердих органічних відходів) та отримати співвідношення компонент Н<sub>2</sub>/СО більше 1,0 моль/моль. Об'єднання технологій газифікації ТОВ та прямого перетворення енергії одержаних газів в ПЕ має перспективи для застосування в новій децентралізованій відновлюваній енергетиці для досягнення високої енергетичної ефективності та екологічної чистоти одержання електричної та теплової енергії; комбінування технологій газифікації ТОВ та ПЕ в даний час перевіряється на демонстраційних установках.

Мета роботи, результати якої наведено нижче, – дослідження процесів газифікації різних типів ТОВ та вугілля в новому газифікаторі-трансформері (зі змінною конструкцією газифікатора) зі застосуванням та без застосування камери конверсії в зоні парціального окиснення газифікатора, з використанням та без використання парового та повітряного плазмотронів (як додаткового обладнання) для збільшення продуктивності та ефективності роботи газифікатора; розроблення нових принципових схем когенераційних енергетичних установок на основі газифікатора-трансформера, генераторів з ДВЗ та ТОПЕ, визначення електричної та теплової потужності цих енергоустановок.

## 2. Газифікатор Інституту вугільних енерготехнологій НАН України та результати експериментальних досліджень

На рис. 2 показано принципову схему установки газифікації ТОВ та вугілля на першому етапі досліджень з використанням парового плазмотрона Multiplaz 3500 (а) та на другому етапі – досліджень з використанням повітряного плазмотрона Tesla Cut 40 (б).

На першому етапі досліджень [42] на установці, схема якої показана на рис. 1 (а), повітря (I) подавалось компресором (1) через ротаметр (2) в середню частину газифікатора (3). Парова плазма одержувалась в паровому плазмотроні Мультиплаз-3500. Високотемпературний потік водяної пари (II) надходив в середню частину

газифікатора (3). Одержаний газ через шар деревного вугілля (III), циклон (5) та охолоджувач (7) надходив в пальник (8). Одержаний паливний газ відбирався перед пальником в точці (8) для визначення складу хроматографом. Зола IV вивантажувалась через решітку (4) в нижню секцію газифікатора (3) та з циклона (5) в ємність для збирання золи (6). Експериментальні дослідження виконувались як з використанням, так і без використання плазмотрона.

На другому етапі досліджень повітря (I) подавалось основним компресором (1) через ротаметр (2) та повітряний колектор (3) в середню частину газифікатора (5). ТОВ (V) з бункера ТОВ (4) надходили в верхню частину газифікатора (5). В середній частині газифікатора з ТОВ отримувался кокс (VI). Одержаний гарячий газ надходив в гарячий циклон (7) на очищення. Крупна та дрібна фракції золи збирались в нижній частині газифікатора під решіткою (6) та в ємності для збору золи (8). Гарячий очищений газ (VIII) надходив через охолоджувач (9) в ежекційний пальник (11). Одержані в пальнику (11) продукти згоряння надходили у витяжку. Склад одержаного сухого газу визначався хроматографом після відбору проб газу в точці (10) перед ежекційним пальником (11). Компресор для роботи плазмотрона (12), інвертор (13), плазмотрон (14) та охолоджуваний анод використовувались під час пуску газифікатора. Повітря (I) подавалось компресором для роботи плазмотрона (12) через інвертор (13) на плазмотрон (14) з охолоджуваним анодом (15). Повітряна плазма одержувалась в повітряному плазмотроні Tesla Cut 40 зі спеціально розробленим в ІВЕ НАНУ пристроєм (анодом), який охолоджувався водою (вхід охолоджувальної води – II, вихід охолоджувальної води – III). Високотемпературний потік повітряної плазми (IV) надходив в середню частину газифікатора (5) [43-45].

Плазмотрони виконували допоміжну роль для підвищення температури в зонах піролізу, парціального окиснення та газифікації для розкладання та зв'язування небезпечних речовин.

Відмінності газифікатора ІВЕ НАНУ від інших газифікаторів:

- газифікатор призначено для газифікації не тільки деревини, а й ТОВ (включаючи полімерні і небезпечні) та вугілля;

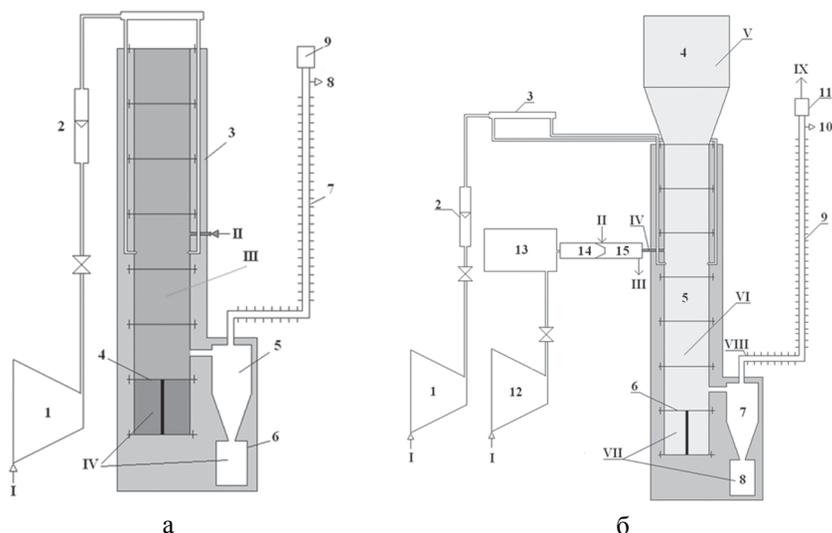


Рис. 2. Принципова схема установки газифікації ІВЕ НАН України

а) на першому етапі досліджень: 1 – компресор, 2 – ротаметр, 3 – газифікатор, 4 – решітка, 5 – циклон, 6 – сміть для збору золи, 7 – охолоджувач, 8 – відбір проби на хроматограф, 9 – пальник;

I – повітря, II – високотемпературна водяна пара, III – шар твердого палива, IV – зола

б) на другому етапі досліджень: 1 – основний компресор, 2 – ротаметр, 3 – повітряний колектор, 4 – бункер для твердих органічних відходів, 5 – газифікатор, 6 – решітка, 7 – гарячий циклон, 8 – сміть для збору золи, 9 – охолоджувач, 10 – відбір проби на хроматограф, 11 – пальник; 12 – компресор для роботи плазмотрона, 13 – інвертор, 14 – плазмотрон, 15 – охолоджуваний анод; I – повітря, II – охолоджувальна вода до анода, III – охолоджувальна вода після аноду, IV – повітряна плазма, V – тверді органічні відходи, VI – кокс з твердих органічних відходів, VII – зола, VIII – гарячий очищений газ, IX – продукти згоряння

- газифікатор виконано у вигляді секцій з можливістю змінення як всієї конструкції газифікатора, так і кожної секції зон сушіння, піролізу, парціального окиснення, газифікації та видалення золи;
- газифікатор і циклон установки футеровані і гарячі, енергія парціального окиснення відходів (повітрям) використовується тільки на процеси сушіння/піролізу та газифікації без використання тепла стінок газифікатора на нагрівання повітря чи газів, які рециркулюють;
- газифікатор створено так, щоб його стінки були акумуляторами енергії за відносно малого діаметра газифікатора та використовувались для передачі теплової енергії з зони парціального окиснення в зони сушіння/піролізу та газифікації (реалізовано принцип роботи жарової труби);
- в зоні піролізу над зоною парціального окиснення встановлюються плазмотрони (на першому етапі використано паровий плазмотрон Multiplaz 3500, на другому етапі – повітряний плазмотрон Tesla Cut 40 з розробленим в ІВЕ НАНУ спеціальним пристроєм – охолоджуваним анодом);
- для пуску установки не потрібен горючий газ чи рідинне паливо, установка запускається за допомогою плазмотрона;
- розроблено власну конструкцію секції зони парціального окиснення з можливістю її переміщення в секції по висоті та переміщення повітряних фурм в поперечному напрямку;
- газифікатор можна використовувати для газифікації ТОВ не тільки в різних модифікаціях щільного шару, а й для газифікації в киплячому шарі.

В табл. 1 показано результати технічних аналізів використаної для газифікації сировини.

На першому етапі досліджень для збільшення хімічного ККД газифікатор ІВЕ НАНУ було футеровано, а потоки повітря та парової плазми було направлено в середню секцію газифікатора. В зону карбонізації газифікатора ввівся потік парової плазми. Одержані продукти надходили в зону парціального окиснення повітрям. В нижній частині газифікатора відбувалась газифікація залишків продуктів конверсії. Завдяки використанню футеровки газифікатора та циклону, введенню повітря та водяної пари в середню частину газифікатора під

Таблиця 1.

Результати технічного аналізу використаної для газифікації сировини

Сировина	Вологість	Леткі	Зола	Фіксований вуглець
	мас. %			
Деревне вугілля	6,55	9,58	2,19	81,68
Відходи деревини	9,79	73,31	0,65	16,25
Донний мул	42,32	24,22	27,92	5,54
Пінополіуретан	1,86	82,91	5,05	10,18
Деревні пеллети	9,21	85,22	0,32	5,25
Папір	3,82	67,44	24,31	4,43
Лушпиння соняшника	12,1	81,01	1,67	5,22
Поліетилентерефталат	0,7	92,9	0,08	6,32
Спикливе енергетичне вугілля	5,84	24,54	13,11	56,51

час газифікації деревного вугілля було зменшено вихід вуглекислого газу з одержаним газом на 52,8 %, знижено еквівалентне співвідношення витрати повітря на газифікацію деревного вугілля з 0,63-0,84 до 0,41-0,53 за середнього питомого виходу газу 250 нм<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup>·год). Додавання водяної пари до повітря призвело до збільшення співвідношення Н<sub>2</sub>/СО в одержаному газі з 0,2-0,3 до 0,6-1,29 моль/моль та виходу водню з одержаним газом під час повітряної/пароповітряної газифікації в перерахунку на витрату сухої беззольної органічної маси деревного вугілля з 0,16-0,34 до 0,58-0,89 нм<sup>3</sup>/кг.

В табл. 2 наведено результати газифікації деревного вугілля, відходів деревини та донного мулу аераційної станції м. Києва (перший етап досліджень – без камери конверсії з використанням парового плазмотрона).

В результаті повітряної газифікації відходів деревини під впливом попередньо розігрітих стінок газифікатора (до 623 °С) одержано сухий паливний газ з нижчою теплою згоряння 6,1 МДж/нм<sup>3</sup> за еквівалентного співвідношення витрати повітря на газифікацію 0,32, та хімічного ККД 82,3 %. Співвідношення Н<sub>2</sub>/СО в одержаному газі становило 0,49 моль/моль, а вихід водню з одержаним газом в перерахунку на витрату сухої беззольної органічної маси відходів деревини – 0,4 нм<sup>3</sup>/кг.

З метою забезпечення додаткового джерела водяної пари, конверсії ВМС під час повітряної газифікації відходів деревини, використано гідроксид кальцію всередині частинок пінополіуретану. В результаті повітряної газифікації відходів деревини (50 мас. %) з додаванням гідроксиду кальцію (50 мас. %), який знаходився всередині частинок пінополіуретану, за тем-

ператури стінок газифікатора перед початком газифікації до 454 °С, завдяки випаровуванню вологи з деревини та розкладанню гідроксиду кальцію збільшувалось співвідношення компонент Н<sub>2</sub>/СО в одержаному газі з 0,49 до 0,57 моль/моль.

Під час повітряної/пароповітряної газифікації донного мулу аераційної станції м. Києва додавання водяної пари до повітря призвело до збільшення мольного співвідношення Н<sub>2</sub>/СО в одержаному газі з 0,8-0,9 до 2,1-2,3 моль/моль та виходу водню з одержаним газом в перерахунку на витрату сухої беззольної органічної маси донного мулу з 0,4-0,5 до 0,6-0,8 нм<sup>3</sup>/кг. В результаті пароповітряної газифікації донного мулу аераційної станції одержано збагачений воднем газ, який після очищення можна використати для одержання електричної енергії у високотемпературних паливних елементах та рідинного моторного палива без використання реактора водяного зсуву.

Аналіз проведених експериментальних досліджень показав, що на першому етапі досліджень встановлена теплова потужність установки газифікації вугілля становила в разі використання: деревного вугілля – від 0,6 до 2 кВт; донного мулу – від 1,4 до 2,1 кВт; відходів деревини – від 1,2 до 4,1 кВт.

На першому етапі дослідження проводились за відносно малих витрат повітря. На другому етапі дослідження проводились за підвищених витрат повітря з удосконаленням конструкції газифікатора та його секцій для збільшення навантаження перетину реактора паливом, виходу газу, теплоти згоряння одержаного газу та хімічного ККД газифікації. В табл. 3 наведено результати проведених дос-

ліджень з використанням суміші спікливого енергетичного та деревного видів вугілля без використання вбудованої камери конверсії; деревного вугілля, відходів паперу, лушпиння соняшника, суміші відходів ПЕТ та деревини та пеллет з відходів деревини.

Досліджувалась конверсія сировини, яка мала низьку реакційну здатність в порівнянні з твердими біоорганічними відходами: суміш

українського спікливого енергетичного кам'яного вугілля та деревного вугілля. Зі збільшенням витрати повітря з 1,51 до 3,83 нм<sup>3</sup> збільшувались: навантаження площі перетину газифікатора вугіллям з 0,45 до 1,39 МВт/м<sup>2</sup>, вихід газу в перерахунку на площу перетину газифікатора з 0,11 до 0,26 м<sup>3</sup>/м<sup>2</sup>·с (м/с) та хімічний ККД газифікації з 38,04 до 54,43 %. Гарячий циклон під час газифікації вугілля

Таблиця 2.

**Результати газифікації деревного вугілля та твердих органічних відходів, які одержані на установці газифікації твердих органічних відходів ІВЕ НАН України на першому етапі досліджень**

Паливо	Витрата горючої частини палива, кг/год.	Добавка	Кількість добавки	Еквівалентне співвідношення витрати повітря до органічної частини палива	Мольне співвідношення компонентів Н <sub>2</sub> /СО в одержаному газі	Вихід сухого газу, нм <sup>3</sup> /год	Нижча теплота згоряння сухого газу, МДж/нм <sup>3</sup>	Хімічний ККД газифікації, %
Деревне вугілля	0,16–0,18	–	–	0,51–0,72	0,2–0,3	1,1–1,2	1,8–3,8	37,2–64,9
Деревне вугілля	0,18–0,36	Високотемпературна водяна пара з ПП	9,7–18,5 об. % в дутті	0,41–0,53	0,6–1,29	0,9–2,1	3,3–4,5	60,5–75,7
Відходи деревини	0,36	–	–	0,32	0,49	1,03	6,1	82,3
Відходи деревини	0,39	Гідроксид кальцію всередині частинок пінополіуретану	50 мас. % в паливі	0,52	0,57	1,34	3,4	59,7
Донний мул	0,61–0,65	–	–	0,43–0,54	0,8–0,9	2,2–2,5	2,9–3,2	55,2–58,8
Донний мул	0,36–0,46	Високотемпературна водяна пара з ПП	6,4–12,6 об. % в дутті	0,36–0,48	2,0–2,3	1,4–2,6	2,5–3,6	49,9–64,1

Таблиця 3.

**Результати газифікації вугілля та твердих органічних відходів на другому етапі досліджень**

Паливо	Витрата горючої частини палива	Вихід сухого газу	Нижча теплота згоряння сухого газу	Хімічний ККД газифікації	Теплова потужність установки щодо виходу сухого газу
	кг/год	нм <sup>3</sup> /год	МДж/нм <sup>3</sup>	%	кВт
Суміш спікливого енергетичного вугілля та деревного вугілля, (59/41, мас. %/мас. %) без використання камери конверсії	0,2–0,7	1,8–4,6	1,7–2,9	38,0–54,4	1,0–3,7
Деревне вугілля з використанням камери конверсії	0,2–0,6	2,2–4,9	2,3–4,6	45,1–75,3	1,4–5,1
Відходи паперу	2,8	4,6	5,3	74,8	6,7
Лушпиння соняшника	3,7	7,4	4,7	66,7	9,7
Суміш відходів ПЕТ та деревини (26/74, мас. %/мас. %)	1,4–2,7	3,6–6,3	3,0–4,9	49,5–74,6	4,3–8,2
Пеллети з відходів деревини	4,1	8,1	6,3	87,7	14,3

мав ККД 77,6 %. Вміст пилу після циклона – 0,55 г/нм<sup>3</sup>.

Для збільшення інтенсивності та ефективності газифікації за заданих витрат повітря від 1,9 до 3,9 нм<sup>3</sup>/год в зону парціального окиснення газифікатора було вбудовано нову камеру конверсії. В результаті під час конверсії деревного вугілля за витрати повітря 3,2 нм<sup>3</sup>/год одержано газ з теплою згоряння 4,61 МДж/нм<sup>3</sup>, що в 1,7 рази вище, ніж під час газифікації вугілля без камери конверсії. За витрати повітря 3,19 нм<sup>3</sup>/год вихід газу становив 3,98 нм<sup>3</sup>/год; теплова потужність щодо виходу сухого газу становила 5,1 кВт; хімічний ККД газифікації 75,31 %; навантаження площі перетину вугіллям: газифікатора 1,75 МВт/м<sup>2</sup>, камери конверсії в зоні парціального окиснення 6,2 МВт/м<sup>2</sup>; вихід сухого газу в перерахунку на площу перетину: газифікатора 0,23 м/с, камери конверсії 0,8 м/с. За витрати повітря 3,19 нм<sup>3</sup>/год та встановлення електрогенератора з ДВЗ електрична потужність установки в разі використання деревного вугілля становитиме 0,75 кВт, ЕХГ на ТОПЕ – 2,5 кВт.

Теплову потужність установки щодо виходу сухого одержаного газу під час газифікації відходів паперу, лушпиння соняшника та пеллет з відходів деревини в порівнянні з газифікацією деревного вугілля збільшено в 1,3-2,8 рази.

Навантаження площі перетину газифікатора під час конверсії відходів паперу, лушпиння соняшника, пеллет з відходів деревини, суміші деревини та ПЕТ становило, МВт/м<sup>2</sup>: реактора – 1,8, 2,9, 3,3, 1,3-2,5; камери конверсії – 6,5, 10,4, 11,8, 4,7-8,7, відповідно.

Розроблено реактор каталітичної конверсії ВМС. Для роботи каталітичного реактора за температур 650-720 °С та конверсії ВМС в Інституті фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України створено наноструктурований каталізатор зі співвідношенням компонент CaO/NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 10/10/90 мас. %. Під час газифікації суміші ПЕТ та деревини за витрати повітря 3,7 нм<sup>3</sup>/год, витрати суміші ПЕТ та деревини 2,7 кг/год, виходу газу 6,3 нм<sup>3</sup>/год, теплової потужності газифікатора щодо витрат ПЕТ та деревини 12,8 кВт, теплової потужності газифікатора щодо виходу газу 8,17 кВт за хімічного ККД газифікації 67,6 % вміст ВМС в одержаному газі до реактора каталітичної кон-

версії ВМС становив 1,48 г/нм<sup>3</sup>. Час перебування газу в каталітичному реакторі 0,7 с. Вміст ВМС після каталітичного реактора становив 0,12 г/нм<sup>3</sup>. В реакторі каталітичної конверсії конвертовано 91,9 % ВМС.

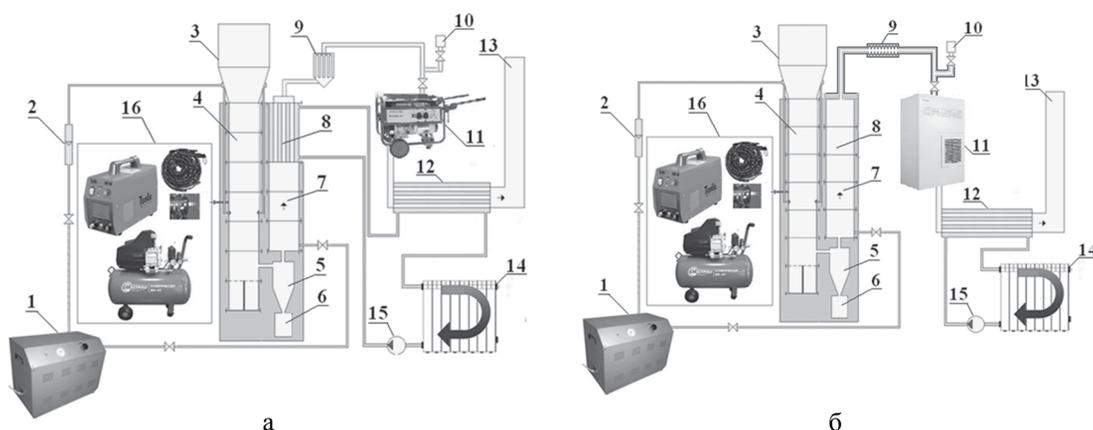
### 3. Принципові схеми нових енергетичних установок для конверсії біомаси та твердих органічних відходів

Після аналізу одержаних експериментальних даних розроблено принципові схеми нових когенераційних енергетичних установок з газифікацією твердих органічних відходів, каталітичним реактором ВМС та модуля з повітряним плазмотроном в разі використання електрогенератора з двигуном внутрішнього згоряння та ЕХГ на ТОПЕ (рис. 3(а), 3(б)).

В принципову схему, яка показана на рис. 2(б), додано каталітичний реактор 7, електрогенератор 11 та котел-утилізатор 12. В разі використання електрогенератора з ДВЗ в принциповій схемі 3(а) задіяні: охолоджувач газу 8 (для зниження температури газу < 40 °С) та рукавний фільтр 9. В принциповій схемі 3 (б) гарячий газ після каталітичного реактора надходить через гарячий фільтр тонкої очистки 8 та компенсатор 9 в ЕХГ на ТОПЕ.

Електрична потужність енергоустановки в разі використання електрогенератора (ЕГ) з ДВЗ становить в разі використання: вугілля – 0,2-0,75 кВт, відходів паперу – 1,0 кВт, лушпиння соняшника – 1,4 кВт, деревних пеллет – 2,2 кВт, суміші відходів ПЕТ та деревини – 0,7–1,2 кВт. Для використання одержаного синтез-газу обрано бензиновий ЕГ з ДВЗ Endress Promotion Line ESE 3200 Р номінальною електричною потужністю 2,35 кВт. Вартість бензинового ЕГ становить 121 дол. США/кВт. Потужність установки (в режимі когенерації) щодо опалення лабораторій ІВЕТ НАНУ чи приватних будинків – 7... 14 кВт.

В разі встановлення ЕХГ на ТОПЕ електрична потужність ЕГ під час використання: вугілля – 0,7-2,6 кВт, відходів паперу – 3,4 кВт, лушпиння соняшника – 4,8 кВт, деревних пеллет – 7,1 кВт, суміші відходів ПЕТ та деревини – 2,2–4,1 кВт. Для використання одержаного синтез-газу обрано ЕХГ з ТОПЕ з номінальною електричною потужністю 5 кВт.



**Рис. 3.** Принципові схеми когенераційних енергетических установок на основі газифікатора IBE NANU з електрогенераторами: а) з двигуном внутрішнього згорання, б) на твердооксидних паливних елементах: 1 – компресор, 2 – ротаметр, 3 – бункер твердих органічних відходів, 4 – газифікатор, 5 – гарячий циклон, 6 – бункер системи очистки, 7 – каталітичний реактор, 10 – паливник, 11 – електрогенератор, 12 – котел–утилізатор, 13 – димова труба, 14 – батареї опалення, 15 – циркуляційний насос, 16 – модуль з повітряним плазмотроном; в схемі а) 8 – охолоджувач газу, 9 – рукавний фільтр; в схемі б) 8 – фільтр тонкої очистки, 9 – компенсатор

### Висновки і перспективи для подальших досліджень в цьому науковому полі

1. Визначено основні характеристики процесів пароповітряної та повітряної газифікації твердих органічних відходів (відходів деревини, мулу аераційної станції м. Києва, паперу, лушпиння соняшника, пеллет з відходів деревини, суміші ПЕТ та відходів деревини, деревного вугілля та суміші спікливого деревного вугілля та енергетичного спікливого вугілля).

2. Одержано основні характеристики роботи нового газифікатора-трансформера (ГТР) для конверсії ТОВ та вугілля з використанням та без використання плазмотрона і камери конверсії в зоні парціального окиснення газифікатора. Визначено показники когенераційної ЕГ на основі ГТР.

3. На основі даних, одержаних під час дослідження роботи ГТР розроблено нові схеми когенераційних енергетических установок. Для одержання електроенергії з використанням газу після газифікатора обрано генератори з ДВЗ електричною потужністю 2,35 кВт та з ТОПЕ – 5 кВт.

4. В подальшому заплановано дослідження роботи нових когенераційних установок (зі зміною конструкції газифікатора) та збільшення електричної потужності когенераційних ЕУ до 15-30 кВт.

### REFERENCES

#### [СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ]

1. Herbst M. *Biogas-fired Combined Hybrid Heat and Power Plant for sustainable energy. European Union's Horizon 2020 Research and Innovation Program. 2015. No 641073. 2 p.*
2. Basu P. *Biomass Gasification and Pyrolysis – Practical Design and Theory. Oxford (UK): Elsevier Inc. 2010: 375 p.*
3. Erlich C., Fransson T.H. *Downdraft gasification of pellets made of wood, palm-oil residues respective bagasse: Experimental study. Applied Energy 2011;88:899–908.*
4. Lv P., Yuan Z., Ma L. and et.al. *Hydrogen-rich gas production from biomass air and oxygen/steam gasification in a downdraft gasifier. Renewable Energy 2007;32:2173–2185.*
5. González J.F., Romón S., Bragado D. and et.al. *Investigation on the reactions influencing biomass air and air/steam gasification for hydrogen production. Fuel Processing Technology 2008; 89:764–772.*
6. Nipattummakul N., Ahmed I.I., Kerdsuwan S. and et.al. *Hydrogen and syngas production from sewage sludge via steam gasification. International Journal of Hydrogen Energy 2010;35:11738–11745.*
7. Martínez J. D., Lora E. E. S., Andrade R. V. and et.al. *Experimental study on biomass gasification in a double air stage downdraft reactor. Biomass and Bioenergy 2011;35:3465–3480.*
8. Cao Y., Wang Y., Riley J.T. and et.al. *A novel biomass air gasification process for producing tar-free higher heating value fuel gas. Fuel Processing Technology 2016;87:343–353.*
9. Chaiwat W., Hasegawa I., Mae K. *Examination of the Low-Temperature Region in a Downdraft Gasifier for the Pyrolysis Product Analysis of Biomass Air Gasification. Ind. Eng. Chem. Res. 2009;48(19):8934–8943.*
10. Jaojaruek K., Jarunthammachote S., Gratuito M.K.B. and et.al. *Experimental study of wood downdraft*

gasification for an improved producer gas quality through an innovative two-stage air and premixed air/gas supply approach. *Bioresource Technology* 2011;102:4834–4840.

11. Xie L., Li T., Gao J. and et.al. Effect of moisture content in sewage sludge on air gasification. *Journal of Fuel Chemistry and Technology* 2010; 38:615–620.

12. Hanaoka T., Inoue S., Uno S. and et.al. Effect of woody biomass components on air-steam gasification. *Biomass and Bioenergy* 2005;28:69–76.

13. Dogru M., Midilli A., Howarth C.R. Gasification of sewage sludge using a throated downdraft gasifier and uncertainty analysis. *Fuel Processing Technology* 2002;75:55–82.

14. Pírez J.F., Melgar A., Benjumea P.N. Effect of operating and design parameters on the gasification/combustion process of waste biomass in fixed bed downdraft reactors: An experimental study. *Fuel* 2012; 96:487–496.

15. Nipattummakul N., Namioka T., Kerdsuwan S. and et.al. Characterization of tar content in the syngas produced in a downdraft type fixed bed gasification system from dried sewage sludge. *Fuel* 2010;89:2278–2284.

16. Gai C., Dong Y. Experimental study on non-woody biomass gasification in a downdraft gasifier. *International Journal of Hydrogen Energy* 2012;37:4935–4944.

17. Lucas C., Szewczyk D., Blasiak W. and et.al. High-temperature air and steam gasification of densified biofuels. *Biomass and Bioenergy* 2004;27:563–575. Sharma A. K. Equilibrium and kinetic modeling of char reduction reactions in a downdraft biomass gasifier: A comparison. *Solar Energy* 2008;82: 918–928.

18. Sharma A. K. Equilibrium and kinetic modeling of char reduction reactions in a downdraft biomass gasifier: A comparison. *Solar Energy* 2008;82: 918–928.

19. Yamazaki T., Kozu H., Yamagata S. and et.al. Effect of Superficial Velocity on Tar from Downdraft Gasification of Biomass. *Energy Fuels*. – 2005, Vol. 19 (3). – P. 1186–1191.

20. Son Y.-I., Yoon S.J., Kim Y.K. and et.al. Gasification and power generation characteristics of woody biomass utilizing a downdraft gasifier. *Biomass and Bioenergy* 2011;35:4215–4220.

21. Gerun L., Paraschiv M., Vojeu R. and et.al. Numerical investigation of the partial oxidation in a two-stage downdraft gasifier. *Fuel* 2008;87:1383–1393.

22. Manya J.J., Sónchez J.L., Gonzalo A. and et.al. Air gasification of dried sewage sludge in a fluidized bed: Effect of the operating conditions and in-bed use of alumina. *Energy Fuels* 2005;19 (2):629–636.

23. Klinghoer N. Utilization of char from biomass gasification in catalytic applications. A dissertation submitted in partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy in the Graduate School of Arts and Sciences. Columbia University 2013:145 p.

24. Wang R., Huang Q., Lu P. and et.al. Experimental study on air/steam gasification of leather scraps using U-type catalytic gasification for producing hydrogen-enriched syngas. *International Journal of Hydrogen Energy* 2015;40: 8322–8329.

25. Bacalcoia P.G., Mastral J.F., Ceamanos J. and et.al. Gasification of biomass/high density polyethylene mixtures in a downdraft gasifier. *Bioresource Technology* 2008;99:5485–5491.

26. Surov A.V., Popov S.D., Popov V.E. and et.al. Multi-gas AC plasma torches for gasification of organic substances. *Fuel* 2017;203:1007–1014.

27. Reed T.B., Das A. *Handbook of Biomass Downdraft Gasifier Engine Systems*. SERISP-271-3022. DE88001135. Colorado: Solar Energy Research Institute. 1988. 148 p.

28. Mason J. *Gasifier Experimenters Kit*. All Power Labs. Carbon Negative Power and Products. 2008. 646 p.

29. Guibel B., Henriksen U.B., Ahrenfeldt J. *Status – 2000 Hours of Operation with the Viking Gasifier*. In W. P. M. van Swaaij, T. Fjöllstrøm, P. E. Helm, & A. Grassi, editors. *Proceedings of 2nd World Conference and Technology Exhibition on Biomass for Energy and Industry Rome: ETA-Florence & WIP-Munich*. 2004. 5 p.

30. Yoon S. J., Son Y.-I., Kim Y.-K. and et.al. Gasification and power generation characteristics of rice husk and rice husk pellet using a downdraft fixed-bed gasifier. *Renewable Energy* 2012;42:163–167.

31. Ma Z., Zhang Y., Zhang Q. and et.al. Design and experimental investigation of a 190 kW<sub>e</sub> biomass fixed bed gasification and polygeneration pilot plant using a double air stage downdraft approach. *Energy* 2012;46:140–147.

32. Dudnik A.N. Directions for the use and development of fuel cell power plants. In Omelyanovsky P., Mysak I., editors. *Heat Power Engineering – New Challenges of Time*. Lviv: SPF: Ukrainian Technologies 2009: 331–343.

33. Dudnik A.N. Concepts of new thermal coal-fired plants with carbon dioxide removal and hydrogen production. *Modern science: researches, ideas, results, technologies* 2012;3:91–97.

34. Bang-Mueller C., Rokni M., Elmgaard B. Decentralized combined heat and power production by two-stage biomass gasification and solid oxide fuel cells. *Energy* 2013;58:527–537.

35. Bang-Mueller C., Rokni M., Henriksen U.B. and et.al. Design and Optimization of an Integrated Biomass Gasification and Solid Oxide Fuel Cell System. Kgs. Lyngby, Denmark: Technical University of Denmark (DTU). 2010. DCAMM Special Report No. S112. 281 p.

36. Zoellick J. *RePower Humboldt: Biomass-Fired Fuel Cell Power System*. SERC News. April 8. 2015:1 p.

37. Nagel F.P., Ghosh S., Pitta C. and et.al. Biomass integrated gasification fuel cell systems—Concept development and experimental results. *Biomass and Bioenergy* 2011;35:354–362.

38. Aravind P.V., Wiebren de Jong. Evaluation of high temperature gas cleaning options for biomass gasification product gas for Solid Oxide Fuel Cells. *Progress in Energy and Combustion Science* 2012; 38:737–764.

39. Beheshti S.M., Ghassemi H., Shahsavan-Markadeh R. An advanced biomass gasification–proton exchange membrane fuel cell system for power generation. *Journal of Cleaner Production* 2016;112(1):995–1000.

40. Baldinelli A., Cinti G., Desideri U. and et.al. Biomass integrated gasifier-fuel cells: Experimental investigation on wood syngas tars impact on NiYSZ-anode Solid Oxide Fuel Cells. *Energy Conversion and Management* 2016;128: 361–370.

41. Bang-Mueller C., Rokni M., Henriksen U.B. and et.al. Design and Optimization of an Integrated Biomass Gasification and Solid Oxide Fuel Cell System. Kgs. Lyngby, Denmark: Technical University of Denmark (DTU). 2010. DCAMM Special Report No. S112. 281 p.

42. Dudnyk O.M., Trypolskyi A.I., Sokolovska I.S. *Hydrogen Energy Technologies and Clean Air*. Proceedings

of Ukrainian-Polish Conference “The problems of air pollution and purification: control, monitoring, catalytic, photocatalytic and sorption methods of treatment”. Kyiv: IPC of NASU.2016:59-60.

43. Dudnyk O.M., Sokolovska I.S. Modern Fuel Cell Power Systems. Coal and solid organic waste gasification for hydrogen-rich synthesis gas production. Proceedings of the First Ukrainian-Polish Workshop “Improving the efficiency and environmental performance of the combustion, gasification and thermochemical conversion of solid fuels”. Kyiv: CETI of NASU.2017:46

44. Dudnyk O.M., Sokolovska I.S. Carbonization and gasification of Ukrainian solid organic wastes and coals without and with the use of catalysts. Proceedings of The First Ukrainian-Polish Workshop “Improving the efficiency and environmental performance of the combustion, gasification and thermochemical conversion of solid fuels”. Kyiv: CETI of NASU 2017:51-54.

Dudnyk O.M. The Use of Catalysts for Carbonization and Gasification of Solid Organic Wastes. Proceedings of the 2<sup>nd</sup> International Symposium “Modern Problems of Nanocatalysis”. Kyiv: IPC of NASU.2016. P. 52-53.

---

## THE DEVELOPMENT OF THE PROCESSES OF CONVERSION OF SOLID ORGANIC WASTE INTO HYDROGEN-RICH SYNTHESIS GAS FOR RENEWABLE HYDROGEN ENERGY AND FUEL CELL POWER PLANTS

Dudnyk O.M., Sokolovska I.S.

In Ukraine, there is a problem of efficient use of solid organic waste (SOW) and coal. The subject of the research is steam-air and air conversion of SOW and coal into gas suitable for use in cogeneration power plants (CPP). Objectives are to study the processes of SOW and coal gasification and to create a new gasifier. The gas, suitable for use in CPP with generator based on internal combustion engine (ICE) and solid oxide fuel cells (SOFC), was obtained. Methods of research are standard methods for studying solid fuels and new methods for evaluating the processes of SOW and coal air gasification. There was created a new gasifier, which operates with the chemical efficiency of natural SOW conversion of 66.7 to 87.7%. A new conversion chamber and steam and air plasma torches were used in the gasifier. A catalytic reactor with a new nanostructured catalyst was developed for tar decomposition in the obtained gases. There were developed new circuits of CPP with an electric capacity of 2.3 kW (CPP with ICE) and 5 kW (CPP with SOFC).

# ОКСИДНІ КАТАЛІЗАТОРИ ПАРОВОГО РИФОРМІНГУ БІОЕТАНОЛУ ДЛЯ ОДЕРЖАННЯ ВОДНЮ З ВІДНОВЛЮВАНОЇ СИРОВИНИ

Долгіх Л.Ю., Столярчук І.Л., Старая Л.О., Пятницький Ю. І., Стрижак П.Є.

Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України,  
проспект Науки, 31, м. Київ, 03028, ldolgykh@inphyschem-nas.kiev.ua

Останнім часом процеси конверсії кисень-вмісних сполук, зокрема таких, що одержуються з відновлюваних природних ресурсів, набувають зростаючої важливості для одержання водню як альтернатива процесам з використанням викопних палив, зокрема метану [1]. Паровий риформінг етанолу (ПРЕ) є перспективним методом отримання водню для його подальшого використання як моторного палива або в паливних комірках. Водень, який одержується в процесі ПРЕ, є відновлюваним джерелом енергії, оскільки етанол може бути отриманий переробкою рослинної сировини – біомаси (зокрема відходів сільськогосподарського та промислового виробництва, нехарчових лігноцелюлозних матеріалів, водоростей та ін.). Зазначимо, що в Україні розвинутий агропромисловий комплекс, який може забезпечити великою кількістю біомаси, в тому числі соломкою та іншими відходами, як сировиною для ферментаційних технологій вторинної переробки.

Згідно з оглядовими статтями [2-9], більшість досліджень парового риформінгу етанолу проведено на нанесених металічних каталізаторах. Найчастіше використовуються благородні (Rh, Pt, Pd, Au, Ag) та перехідні (Ni, Co, Cu) метали на оксидних носіях ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ). На основі аналізу літератури можна заключити, що запропоновані каталізатори на основі благородних металів проявляють високу каталітичну активність та стабільність в процесі парового риформінгу етанолу, їх недоліком є значна вартість. Високу ефективність в паровому риформінгу демонструють нікелеві і

кобальтові каталізатори, але таким каталізаторам притаманні здатність до дезактивації внаслідок завуглецювання та спікання наночастинок активного компоненту, що потребує подальших досліджень, спрямованих на модифікування і розробку нових активних і стабільних каталітичних систем.

Лише в обмеженій кількості робіт застосовувались каталізатори інших типів, серед них – прості та складні оксиди перехідних металів, в тому числі шпінелі та перовськіти:  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  та  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ;  $\text{M}^{\text{II}}\text{Al}_2\text{O}_4$  ( $\text{M} = \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Ni}$ ),  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ ,  $\text{LaFe}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_3$  і  $\text{LaCo}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ . Ряд систем виявилися досить активними і селективними, хоча і руйнувалися в тій, чи іншій мірі в ході каталізу. Нами показано, що ферит марганцю шпінельної структури  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  проявляє високу каталітичну активність в паровому риформінгу біоетанолу [3-6].

Використання для одержання водню кисень-вмісних органічних сполук, які містяться в рідкому продукті ферментативної переробки різних видів біосировини (біоетанолі) дозволить запропонувати конкурентоспроможні процеси отримання водню, які базуються на вітчизняній відновлюваній сировині. Враховуючи перспективність використання оксидних систем для парового риформінгу оксигенатів, у даній роботі узагальнено результати досліджень процесу парового риформінгу етанолу (як модельної сполуки класу спиртів в складі кисеньвмісних сполук біосировини) на складних оксидних каталізаторах – нанорозмірних феритах  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  ( $\text{M} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$ ) [10-18].

Зразки феритів Mn, Co і Ni були отримані сольвотермічним розкладанням гетероядерних комплексів  $[MFe_2O(CH_3COO)_6(H_2O)_3] \cdot 2H_2O$  ( $M = Mn, Co, Ni$ ) за методикою [19]. Ферит марганцю був приготовлений також методом співосадження, як і ферити Fe, Mg і Zn [12, 18]. За даними рентгенофазового аналізу та електронографії в вихідних зразках встановлено наявність кристалічних фаз відповідних феритів шпінельної структури.

В ході каталізу хімічний склад феритів Mg, Mn, Fe і Zn не зазнавав змін (відбувалося лише спікання наночастинок феритів), тоді як ферити Co, Ni та Cu відновлювались частково або повністю до відповідних металів під впливом реакційної суміші. Про це свідчать, зокрема, дифрактограми  $NiFe_2O_4$  та  $CoFe_2O_4$  до та після проведення експериментів з парового риформінгу. Вихідні зразки катализаторів є чистими фазами феритів з кристалічною структурою кубічної шпінелі і параметрами елементарної комірки  $a = 8,4 \text{ \AA}$  (рис. 1, криві 1) (ICDD № 01-074-2403, 00-022-1086, 01-070-8730). Диференціальні рефлекси за  $2\theta = 21,6^\circ, 34,8^\circ, 41,1^\circ, 49,8^\circ, 66,3^\circ$  і  $73,3^\circ$  були віднесені до площин (111), (220), (311), (400), (333), і (440), відповідно. Розрахований за формулою Шеррера для рефлексу (311) розмір кристалітів вихідних зразків катализаторів становив 8 нм, що добре узгоджується з даними електронної мікроскопії (рис. 2а,б,в), які показали такі ж значення середнього розміру частинок фериту та їх вузький розподіл за розміром. Це вказує на високий ступінь кристалічності та відсутність аморфного шару на поверхні наночастинок катализатора. Після каталізу, дифракційні картини істотно змінюються у випадку  $NiFe_2O_4$  і  $CoFe_2O_4$ .  $NiFe_2O_4$  повністю відновлюється до металічного заліза та сплаву Fe-Ni; піки, що відповідають фазі шпінелі, не спостерігались після каталізу (рис. 1а, крива 2); більша частина складного оксиду  $CoFe_2O_4$  відновлюється до металічного заліза і сплаву Fe-Co, в зразку залишається лише невелика кількість вихідного фериту (рис 1б, крива 2).

Подібно до феритів  $NiFe_2O_4$  і  $CoFe_2O_4$ , ферит  $CuFe_2O_4$  також відновлюється в умовах каталізу (рис. 1в), з утворенням металічної міді (ICDD N 01-085-1326). Рефлекси  $CuFe_2O_4$  і продукту його відновлення  $Fe_3O_4$  співпадають, таким чином дифракційні картини, наведені на рис. 1в,

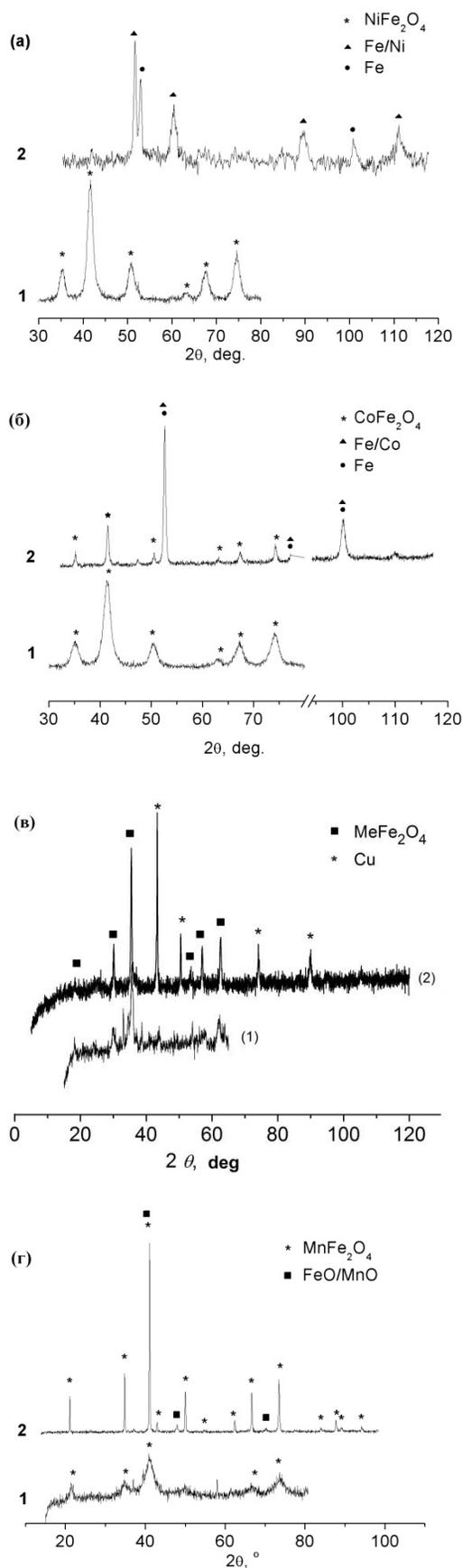


Рис. 1. Дифрактограми зразків  $NiFe_2O_4$  (а),  $CoFe_2O_4$  (б),  $CuFe_2O_4$  (в) і  $MnFe_2O_4$  (г) до (1) та після каталізу (2).

можуть вказувати на часткове або повне відновлення фериту міді. Відновлення фериту міді, а також феритів нікелю та кобальту відбувається під дією водню, який є продуктом реакції ПРЕ.

На відміну від феритів нікелю, кобальту та міді фазовий склад  $MnFe_2O_4$  залишається практично незмінним, у зразку після проведення риформінгу спостерігається лише невелика кількість складного оксиду  $FeO/MnO$  (ICDD No. 01-077-2360) (рис. 1г, крива 2); дифракційні піки стають більш вузькими, що вказує на збільшення розміру кристалітів каталізатора, що підтверджено даними ПЕМ (рис. 2г).

На дифрактограмах вихідних зразків складних оксидів, одержаних методом співосадження, рефлексії не спостерігались, що може бути пояснене малим розміром наночастинок каталізаторів. Підтвердженням даного припущення є наявність кільцевих рефлексів на електроннограмах вихідних зразків, за якими були ідентифіковані кристалічні фази феритів  $FeFe_2O_4$ ,  $MnFe_2O_4$ ,  $MgFe_2O_4$ ,  $ZnFe_2O_4$ . На рис. 3а,б представлено як приклад електроннограми зразка  $FeFe_2O_4$ . На дифрактограмах зразків після парового риформінгу етанолу за  $550\text{ }^\circ\text{C}$  (рис. 3в) для всіх феритів встановлено чітко виражену кристалічну структуру типу кубічної шпінелі. Ідентифікація кристалічних фаз феритів:  $FeFe_2O_4$  (ICDD N 00-019-0629),  $MnFe_2O_4$  (ICDD N 01-074-2403),  $MgFe_2O_4$  (ICDD N 01-088-1942) та  $ZnFe_2O_4$  (ICDD N 00-022-1012).

Термічну стабільність феритів, які не змінюють фазовий склад після каталізу, було досліджено також методом термогравіметричного аналізу. На рис. 4 наведено термограми каталізаторів  $MFe_2O_4$  ( $M = Mg, Mn, Fe, Zn$ ). Спостерігаються два температурних інтервали зменшення ваги. Перший за  $50\text{--}200\text{ }^\circ\text{C}$  з максимумом за  $110\text{--}120\text{ }^\circ\text{C}$  на кривій ДТГ є характерним для усіх досліджених феритів і пов'язаний з вилученням адсорбованої води, що супроводжується ендотермічним ефектом на

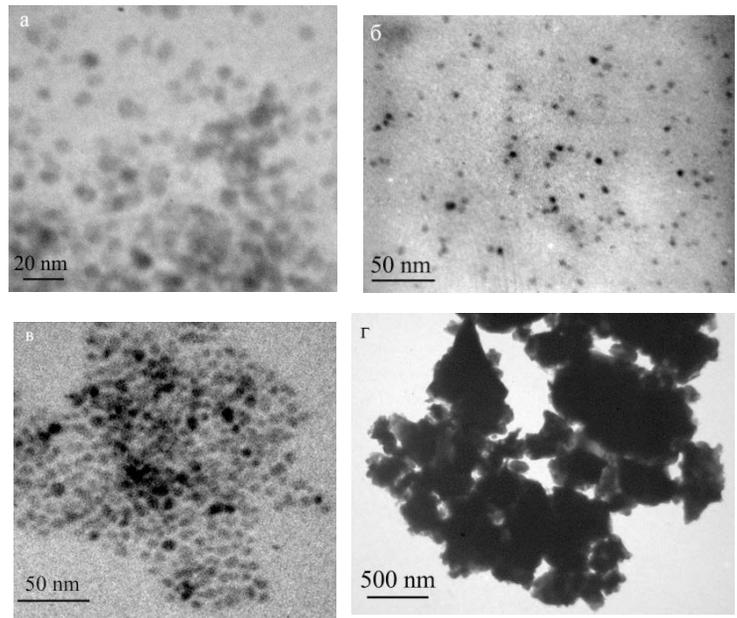


Рис. 2. Мікрофотографії вихідних зразків  $NiFe_2O_4$  (а),  $CoFe_2O_4$  (б) та  $MnFe_2O_4$  до (в) та після каталізу (г)

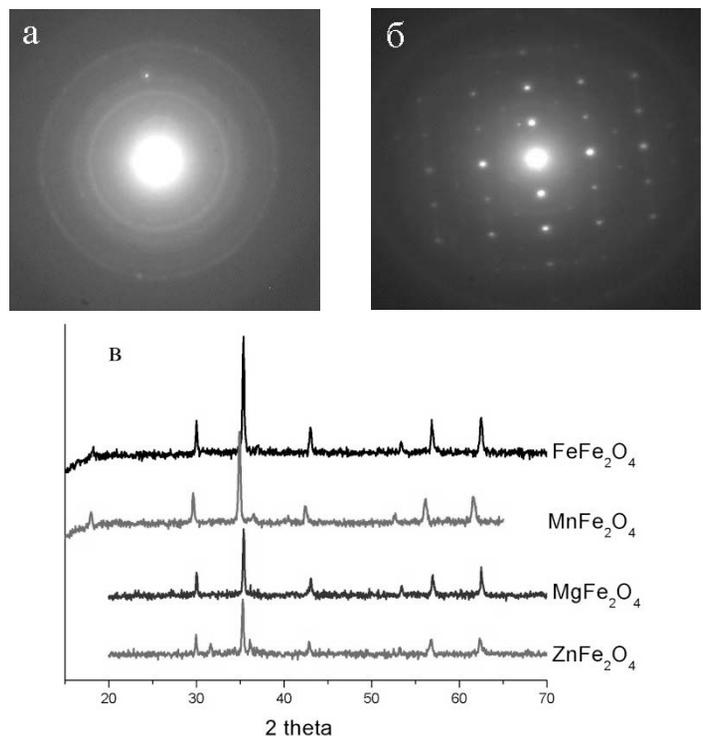


Рис. 3. Електроннограми (а) вихідного зразка  $FeFe_2O_4$ , (б) зразка  $FeFe_2O_4$  після проведення каталітичних дослідів (в) дифрактограми отриманих методом співосадження каталізаторів  $FeFe_2O_4$ ,  $MnFe_2O_4$ ,  $MgFe_2O_4$  і  $ZnFe_2O_4$  після проведення парового риформінгу етанолу.

кривих ДТА. Другий температурний інтервал зменшення ваги спостерігається за  $250\text{--}350\text{ }^\circ\text{C}$  для  $Fe_3O_4$  і за  $300\text{--}400\text{ }^\circ\text{C}$  для  $MgFe_2O_4$ , що може

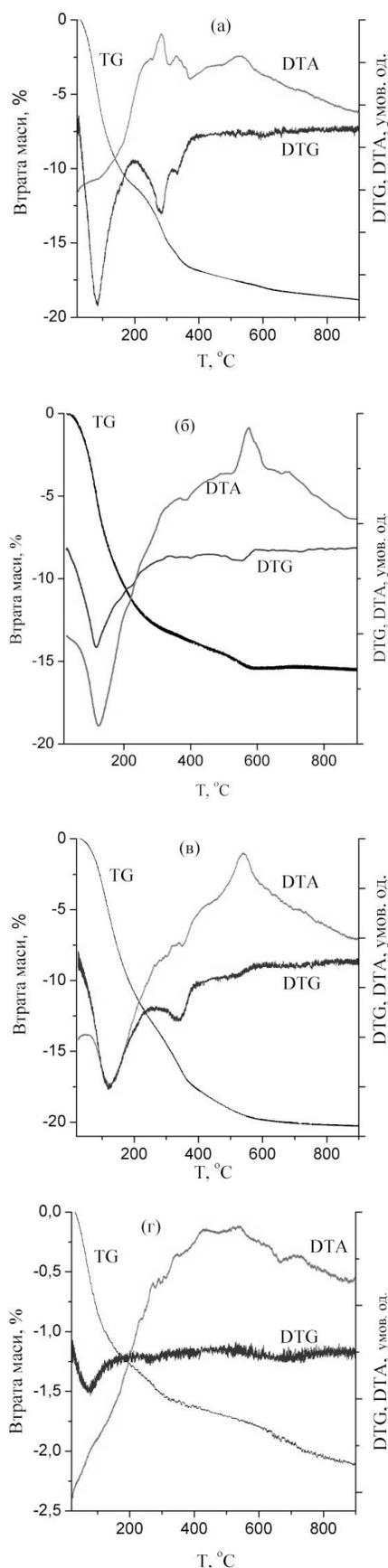


Рис. 4. Термограми  $\text{FeFe}_2\text{O}_4$  (а),  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  (б),  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  (в) і  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  (г)

бути пов'язано з дегідроксилуванням поверхні [20]. Екзотермічні піки на кривих ДТА за  $T = 280\text{--}320^\circ\text{C}$  можуть бути віднесені до початку процесу кристалізації ферошпінелей [21]. За  $T > 400^\circ\text{C}$  процес зменшення маси значно вповільнюється, а для  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  і  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  зовсім припиняється, що вказує на завершення процесу кристалізації. Загальна втрата маси зразків при нагріванні від  $20$  до  $1000^\circ\text{C}$  складає:  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  –  $21,2\%$ ;  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  –  $15,8\%$ ;  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  –  $20,3\%$ ;  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  –  $2,2\%$ . За  $T > 500^\circ\text{C}$  на кривих ДТА спостерігаються екзотермічні ефекти з максимумами за  $580^\circ\text{C}$  ( $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ),  $550^\circ\text{C}$  ( $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ ),  $530^\circ\text{C}$  ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ),  $520^\circ\text{C}$  ( $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ), що, ймовірно, характеризує окиснювальні процеси з утворенням оксидів  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ .

В цілому стабільність складних оксидів заліза  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  залежить від здатності до відновлення катіонів  $\text{M}^{2+}$  в їх кристалічній ґратці в умовах процесу парового риформінгу етанолу, де водень виступає як відновлюючий реагент. Проведені дослідження дозволяють виділити дві групи феритів відповідно до їх структурних змін під час каталізу. Першу групу складають ферити, кристалічна структура яких залишається незмінною:  $\text{FeFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  і  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ . Другу групу складають оксиди, які відновлюються під впливом реакційного середовища. До другої групи можуть бути віднесені  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  та  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ . Відмінність між феритами першої та другої груп знаходиться у якісному узгодженні з відомим електрохімічним рядом, згідно з яким  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  і  $\text{Cu}^{2+}$  легше відновлюються до металів у порівнянні з  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  і  $\text{Zn}^{2+}$ .

Дослідження каталітичних властивостей феритів в процесі парового риформінгу етанолу проводили в проточному кварцовому реакторі за мольного співвідношення  $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 19$  ( $2,7$  мол. %  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $50$  мол. %  $\text{H}_2\text{O}$ , решта –  $\text{N}_2$ ), яке близьке до співвідношення вода/етанол в біоетанолі, отриманому ферментацією біомаси, і швидкості потоку реакційної суміші  $0,17$  моль  $\cdot$  год $^{-1}$ .

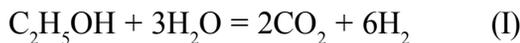
Конверсію етанолу,  $X$ , і селективність за вуглецевісними продуктами реакції,  $\text{SCn}$ , розраховували за наступними формулами:

$$X = \frac{\sum n \cdot F_{Cn}}{2 \cdot F_{Et,in}} \cdot 100 \quad (1)$$

$$S_{C_n} = \frac{n \cdot F_{C_n}}{\sum n \cdot F_{C_n}} \cdot 100 \quad (2)$$

де  $n$  – число С-атомів в продукті  $C_n$ ;  $FE_{t, in}$  – вихідна швидкість потоку етанолу, моль·год<sup>-1</sup>;  $F_{C_n}$  – швидкість потоку відповідних продуктів, моль год<sup>-1</sup>.

Селективність за воднем приймалася рівною 100%, якщо на 1 моль етанолу, що прореагував, утворювалося 6 молей водню відповідно до стехіометрії реакції ПРЕ:



Тоді:

$$S_{H_2} = \frac{F_{H_2}}{3 \cdot \sum n \cdot F_{C_n}} \cdot 100 \quad (3)$$

де  $F_{H_2}$  – швидкість потоку водню на виході з реактора, моль·год<sup>-1</sup>.

Вихід водню,  $Y_{H_2}$ , розраховували за формулою:

$$Y_{H_2}(\%) = X \cdot S_{H_2}/100$$

Одержані результати свідчать про те, що ферити металів активні в процесі парового риформінгу етанолу. Конверсія етанолу для  $NiFe_2O_4$  складає 100% за 600-650 °С, для  $CoFe_2O_4$  – досягає 84% за 700 °С. За температур нижчих за 500 °С найбільші (і близькі за величиною) величини  $X$  одержано для  $FeFe_2O_4$  і  $MnFe_2O_4$  (близька і їх каталітична активність, оскільки величини загальної поверхні наважок каталізаторів були практично однакові). Ступені перетворення етанолу (і каталітична активність) у випадку  $MgFe_2O_4$  і  $ZnFe_2O_4$  в цілому є нижчими (таблиця 1). Величина  $X$  на феритах  $FeFe_2O_4$ ,  $MnFe_2O_4$ ,  $MgFe_2O_4$  наближається до 100 % за 500-550 °С, конверсія етанолу на

Таблиця 1.

**Температурні залежності конверсії етанолу ( $X$ ) і селективностей за вуглецевмісними продуктами та воднем в паровому риформінгу етанолу на феритах металів, отриманих методом співосадження, при початкових умовах: 2,7 мол. %  $C_2H_5OH$ , 50 мол. %  $H_2O$  (решта –  $N_2$ ), швидкість потоку 0,17 моль·год<sup>-1</sup>**

T, °C	X, %	Селективність, %						
		CH <sub>3</sub> CHO	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>3+</sub>	H <sub>2</sub>
<b>FeFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>								
300	9,6	18,8	60,1	20,2	0,1	0,8	0,0	30,0
350	41,6	4,4	61,9	32,9	0,1	0,7	0,0	40,5
400	88,7	2,9	71,3	24,3	0,2	1,2	0,1	32,7
450	94,2	4,4	36,7	50,8	6,8	1,2	0,1	53,3
500	97,8	1,4	18,1	60,7	18,6	0,8	0,4	56,7
550	97,4	1,4	5,5	76,5	15,8	0,6	0,2	72,0
<b>MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>								
350	36,8	0,8	62,7	33,1	0,0	3,3	0,1	40,2
400	86,9	2,6	58,7	35,7	0,1	2,8	0,1	42,7
450	98,3	3,8	40,0	47,6	2,8	5,6	0,2	51,8
500	98,9	3,9	16,5	66,1	6,3	6,8	0,4	66,4
550	98,9	1,1	4,7	85,0	4,2	4,6	0,4	84,3
<b>MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>								
300	7,9	83,3	0,0	16,5	0,0	0,2	0,0	30,4
350	23,7	21,6	55,9	21,3	0,0	1,2	0,0	31,1
400	42,1	3,9	45,2	48,8	0,2	1,9	0,0	54,4
450	85,9	0,9	43,2	52,8	0,5	2,5	0,1	57,6
500	99,8	0,5	27,1	68,6	0,9	2,7	0,2	71,4
550	99,9	0,3	14,1	81,2	1,3	2,9	0,2	82,4
<b>ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>								
300	5,3	99,7	0,0	0,0	0,0	0,3	0,0	16,6
350	21,1	23,6	54,9	20,9	0,1	0,5	0,0	30,9
400	28,9	21,7	56,2	21,4	0,4	0,3	0,0	31,2
450	42,1	17,6	38,7	42,6	0,6	0,1	0,4	49,7
500	46,0	17,3	22,4	58,2	0,6	0,4	1,1	63,4
550	68,4	17,7	15,1	61,4	2,7	0,9	2,2	65,1

ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> не перевищує 70 %. До певної міри це пов'язано з тим, що ферит цинку володіє порівняно низькою питомою поверхнею. Однак, не можна виключити обставину, пов'язану з різницею кристалічної структури каталізаторів: ферит цинку являє собою пряму шпінель, тоді як інші ферити мають структуру зворотної шпінелі. Відповідно, на їх поверхні співвідношення іонів M<sup>2+</sup> і Fe<sup>3+</sup> має відрізнятись, а це також може впливати на каталітичну активність.

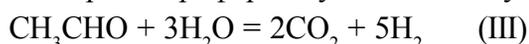
За каталітичною активністю в реакції ПРЕ ферит міді CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> значно перевершує всі досліджені ферити: за T = 300-350 °C конверсія етанолу на CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> досягає 96%, в той час як на інших зразках не перевищує 42%. Каталізатор CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> характеризується значною здатністю до дегідрування: селективність за ацетальдегідом досягає 97% за 300 °C і конверсії етанолу більше за 90%.

Аналіз селективності щодо продуктів парового риформінгу етанолу на феритах MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) дозволяє зробити певні висновки про шляхи перетворення етанолу.

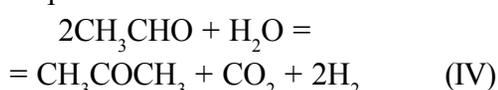
За температур 300-350 °C досліджені ферити каталізують реакцію дегідрування етанолу з утворенням ацетальдегіду та водню:



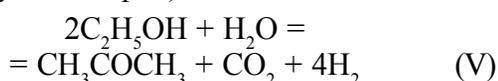
Починаючи з відносно низьких температур для усіх каталізаторів характерно утворення діоксиду вуглецю, що може бути наслідком перебігу цільової реакції парового риформінгу етанолу (I) та/або парового риформінгу ацетальдегіду:



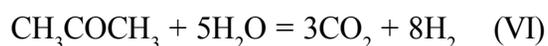
На FeFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> і MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, які не зазнають змін фазового складу в процесі риформінгу, в продуктах ПРЕ спостерігається ацетон. Селективність за цим продуктом проходить через максимум за 400-450 °C. Виключення складають ферити нікелю та кобальту, на яких ацетон не виявлено. Реакція утворення ацетону з ацетальдегіду може бути представлена сумарним рівнянням:



Не виключено також пряме перетворення етанолу в ацетон (без проміжного утворення альдегіду у газовій фазі):



Вище за 450 °C селективність за ацетоном падає, а за CO<sub>2</sub> продовжує зростати, вочевидь, внаслідок реакції парового риформінгу ацетону з утворенням CO<sub>2</sub> і H<sub>2</sub>:



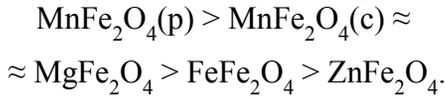
Селективності за CO<sub>2</sub> і H<sub>2</sub> збільшуються з підвищенням температури, досягаючи максимальних значень за 550 °C, що свідчить про переважний перебіг парового риформінгу.

Важливо відзначити, що ферити каталізують реакції парового риформінгу ацетальдегіду і ацетону. Ще однією відмінною особливістю каталізу на феритах є, те, що монооксид вуглецю CO – типовий продукт для ПРЕ на багатьох каталізаторах – не утворюється в помітних кількостях. Утворення монооксиду вуглецю спостерігалось за підвищених температур на NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (550-700 °C), CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (600-700 °C) і MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (700 °C), на інших феритах виділення CO не зафіксовано. До побічних продуктів належать також вуглеводні C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, які у більшості випадків утворювались у відносно невеликих кількостях. Утворення побічних продуктів знижує вихід водню.

Ефективність досліджених феритів як каталізаторів процесу ПРЕ ілюструється даними температурних залежностей виходу цільового продукту – водню, наведеними на рис. 5.

Максимальний вихід водню Y<sub>H<sub>2</sub></sub> = 94,6% (5,68 моль H<sub>2</sub> на 1 моль вихідного етанолу) отримано за 650 °C на MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, синтезованому сольвотермічним методом (позначений як MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(p)); на NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> і CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Y<sub>H<sub>2</sub></sub> становить 39,9%, 53,8% і 62,8%, відповідно. Другий за величиною вихід H<sub>2</sub> (84,3 %) було досягнуто за 550 °C на MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, який отримано методом співосадження (позначений як MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(c)). Не виключено, що на даному каталізаторі може бути досягнуто більш високий вихід H<sub>2</sub> за умови підвищення температури процесу в результаті парового риформінгу залишкових C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> органічних сполук. Величини виходу водню для інших феритів, які не зазнають змін фазового складу в ході риформінгу, досягають 70,2%, 82,3% і 44,5% за 550 °C для FeFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> і ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> відповідно. Як було показано вище в умовах парового риформінгу NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> та CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> повністю або частково відновлюються.

За показником максимального виходу водню каталізатори, які зберігають фазовий склад, можуть бути розташовані у такий ряд:

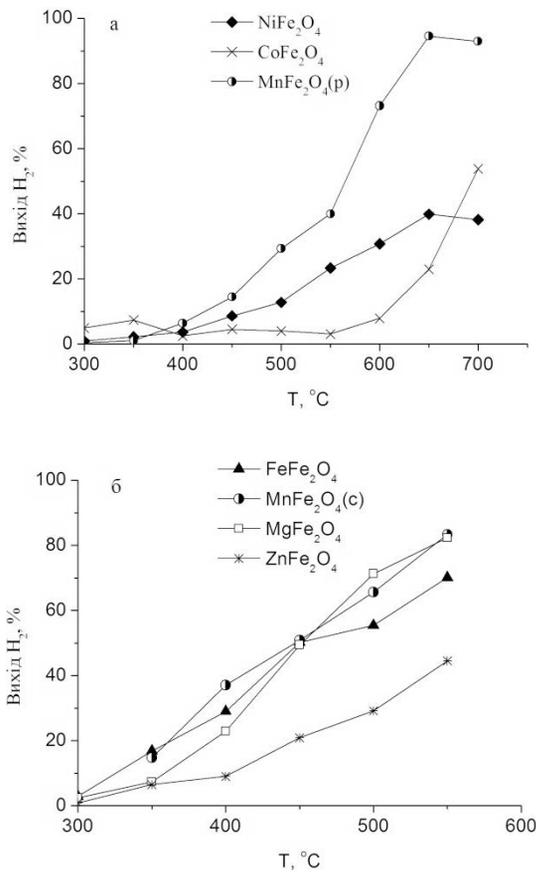


Відносно низький вихід цільового продукту на  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  є наслідком низької конверсії етанолу та селективності щодо водню.

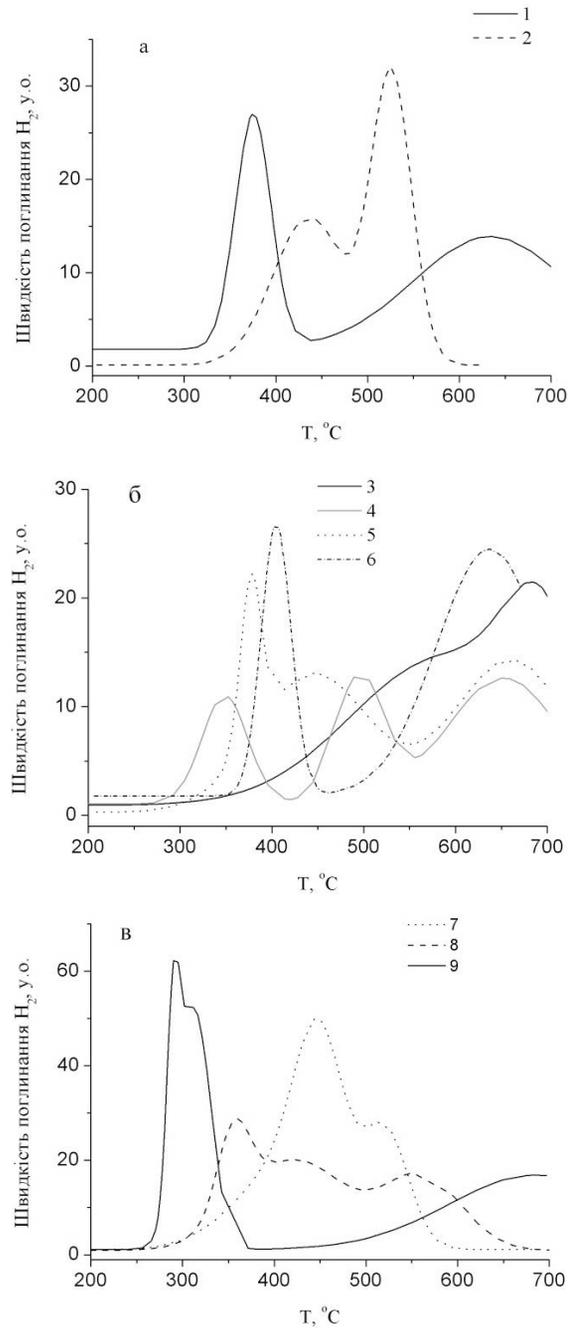
Для  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  і  $\text{FeFe}_2\text{O}_4$  були отримані найвищі величини виходу водню за температури дослідів  $550\text{ }^\circ\text{C}$ , як видно з рис. 5б. Оскільки магній належить до металів з постійною валентністю, близькість  $Y_{\text{H}_2}$  на  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  і  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  вказує на ключову роль в каталітичній дії феритів в процесі ПРЕ катіонів заліза, які здатні до редокс переходів в окисно-відновних парах  $\text{Fe}^{3+} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$ .

Для з'ясування ролі різних металів у процесі відновлення ферошпінелей було проведено дослідження методом температурно-програ-

мованого відновлення воднем (ТПВ). Результати представлені на рис. 6. Для порівняння наведено профілі ТПВ оксидів заліза  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  та марганцю  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (рис. 6а). Відновлення  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  і  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  відбувається у дві стадії з проміжним утворенням  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (температура максимуму  $T_{\text{M1}} = 375\text{ }^\circ\text{C}$ , що характеризує відновний перехід  $\text{Fe}^{3+} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+,3+}$ ) і  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  ( $T_{\text{M1}} = 435\text{ }^\circ\text{C}$ , що характе-



**Рис. 5.** Температурні залежності виходу водню на нанокаталізаторах (а)  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , отриманих сольвотермічним методом і (б) на  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{FeFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ , отриманих методом співосадження



**Рис. 6.** Профілі температурно-програмованого відновлення воднем: а – простих оксидів  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (1)  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (2); б – ферошпінелей  $\text{FeFe}_2\text{O}_4$  (3),  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  (4),  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  (5),  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  (6); в – ферошпінелей  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (7),  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (8),  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  (9)

ризує відновний перехід  $Mn^{3+} \leftrightarrow Mn^{2+,3+}$  відповідно [22, 23]. Широкий пік з температурою максимуму за 630 °C, відповідає, ймовірно, процесу подальшого відновлення  $Fe_3O_4$  у  $FeO$  та  $Fe$  ( $Fe^{2+,3+} \leftrightarrow Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^0$ ). В досліджених умовах повне відновлення  $Fe_3O_4$  до металічного заліза не спостерігалось до 700 °C і має місце тільки часткове відновлення. Відновне перетворення  $Mn_3O_4$  до  $MnO$  спостерігається за 526 °C.

Профіль ТПВ зразка  $FeFe_2O_4$  представлений широким піком з максимумом за 693 °C (рис. 6б). Аналіз піка з використанням гаусових функцій дозволяє припустити наявність відновних процесів, які характеризуються температурами максимумів  $T_{M1} = 590$  °C і  $T_{M2} = 690$  °C, що може бути віднесено до відновлення  $FeFe_2O_4$  до  $FeO$  та  $Fe$ .

В профілі ТПВ зразка  $MnFe_2O_4$  спостерігаються два піки, що відповідають відновним переходам іонів заліза ( $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+,3+} \rightarrow Fe^{2+}$ ): пік з температурою максимуму  $T_{M1} = 349$  °C може бути віднесений до відновлення катіонів  $Fe^{3+}$  ( $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+,3+}$ ); пік за  $T_{M2} = 495$  °C – до відновного процесу  $Fe^{2+,3+} \rightarrow Fe^{2+}$  (рис. 6б). Подальше поглинання водню за  $T > 650$  °C характеризує процес  $Fe^{2+} \rightarrow Fe$ , який в досліджених умовах не перебігає до повного завершення. Відновлення катіонів  $Mn^{2+}$  до металічного  $Mn$  не відбувається, що підтверджується даними ТПВ для  $Mn_2O_3$ , одержаними в окремому експерименті (рис. 6а). При цьому спостерігається зсув піків відновлення в область нижчих температур у порівнянні з  $Fe_2O_3$  і  $Fe_3O_4$ . Таким чином, присутність  $Mn$  полегшує відновлення іонів  $Fe^{3+}$ . Одержані результати якісно подібні профілю ТПВ  $MnFe_2O_4$  отриманому в роботі [24].

Профіль ТПВ каталізатора  $MgFe_2O_4$  (рис. 6б) представлено піками з  $T_{M1} = 377$  °C і  $T_{M2} = 446$  °C, що можуть бути віднесені до відновлення катіонів заліза в октаедричній та тетраедричній координаціях з можливим стадійним утворенням  $MgO$  і  $Fe_3O_4$  ( $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+,3+}$ ), та  $T_{M3} = 650$  °C ( $Fe^{2+,3+} \rightarrow Fe^{2+}$ ), що характеризує процес  $Fe_3O_4 \rightarrow FeO$ . Слід зазначити, що температура першого максимуму для  $MgFe_2O_4$  близька до ТМ чистого  $Fe_2O_3$ . Поглинання водню в діапазоні  $T > 650$  °C пов'язано з подальшим процесом відновлення  $FeO$  до металічного заліза.

На профілі  $ZnFe_2O_4$  спостерігається пік відновлення за 405 °C, що, ймовірно, характеризує відновне перетворення катіонів заліза  $Fe^{3+} \leftrightarrow Fe^{2+,3+}$ , збільшення поглинання водню за  $T > 500$  °C може бути пов'язано з відновленням  $Zn^{2+}$  до  $Zn^0$ , а також утворенням  $FeO$  та подальшим його відновленням до металічного заліза (рис. 6б).

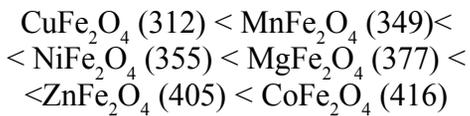
На профілі температурно-програмованого відновлення  $CuFe_2O_4$  спостерігається пік за 290 °C з плечем за 312 °C (рис. 6в), що характеризує відновне перетворення  $Cu^{2+} \leftrightarrow Cu$  з утворенням частинок металічної міді, другий відповідає відновленню катіонів заліза  $Fe^{3+} \leftrightarrow Fe^{2+,3+}$  з утворенням частинок магнетиту. Поглинання водню за  $T > 450$  °C обумовлено відновленням  $Fe_3O_4$  у  $FeO$ . Слід зазначити суттєве зниження температури відновних перетворень для  $CuFe_2O_4$  у порівнянні з величинами, одержаними для індивідуальних оксидів  $CuO$  (330 °C) і  $Fe_2O_3$  (375 °C) в тих же експериментальних умовах, що вказує на значну рухливість кисню в кристалічній ґратці фериту. Одержані результати узгоджуються з даними літератури [24].

Профіль ТПВ  $NiFe_2O_4$  має складний характер (рис. 6в), що обумовлено процесами відновлення як оксиду заліза до металічного заліза, так і оксиду нікелю до металічного нікелю, які можуть перебігати в близьких умовах, що приводить до перекривання відповідних піків відновлення. Перший пік з  $T_{M1} = 355$  °C може бути віднесений до реакції відновлення  $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+,3+}$ , другий з  $T_{M2} = 421$  °C характеризує відновлення катіонів нікелю  $Ni^{2+} \rightarrow Ni^0$ , третій максимум  $T_{M3} = 561$  °C відповідає подальшому відновленню катіонів заліза  $Fe^{2+,3+} \rightarrow Fe^{2+}$ .

Профіль ТПВ зразка  $CoFe_2O_4$  характеризується інтенсивним піком з максимумом за 448 °C і плечем в діапазоні 480-525 °C. Розділення за допомогою гаусових функцій вказує на наявність трьох піків в інтервалі 320-600 °C, один з яких характеризує відновлення  $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+,3+}$  ( $T_{M1} = 416$  °C), другий – відновлення катіонів кобальту  $Co^{2+} \rightarrow Co^0$  ( $T_{M2} = 448$  °C), третій пік ( $T_{M3} = 522$  °C) відповідає відновленню  $Fe^{2+,3+} \rightarrow Fe^{2+}$ . Таким чином, досліджені зразки складних оксидних каталізаторів  $CuFe_2O_4$ ,  $NiFe_2O_4$ ,  $CoFe_2O_4$  здатні відновлюватися з утворенням частинок металів в умовах ПРЕ (300-550 °C), що, в свою чергу, може при-

водити до зміни їх фазового складу в процесі ПРЕ. Це узгоджується з даними РФА зразків після каталізу.

Таким чином, природа металу М у складі ферошпінелей  $MFe_2O_4$  чинить значний вплив на здатність до відновлення іонів  $Fe^{3+}$ . За легкістю перетворення  $Fe(III) \rightarrow Fe(II)$  досліджені ферити утворюють наступний ряд (у дужках наведені температури максимуму відновлення, °C):



Для фериту Mn встановлено найнижче значення температури максимуму відновлення (що характеризує міцність зв'язку кисню з поверхнею катализатора) в ряду досліджених феритів, що зберігають стабільність фазового складу в процесі риформінгу:  $MnFe_2O_4 < MgFe_2O_4 < ZnFe_2O_4$

Висока активність  $MnFe_2O_4$  в процесі ПРЕ обумовлена наявністю в октаедричній підґратці як іонів  $Fe^{3+}$ , так і  $Mn^{2+}$  та  $Fe^{2+}$ , що прискорює окисно-відновні перетворення  $M^{3+}/M^{2+}$  і корелює з більш високою здатністю до відновлення, у порівнянні з Zn та Mg шпінелями, як свідчать результати ТПВ. Отже ферошпінель  $MnFe_2O_4$  більш легко віддає кисень для окиснення вуглецевмісних поверхневих інтермедіатів з утворенням цільових продуктів ПРЕ. Висока активність  $MgFe_2O_4$  в процесі парового риформінгу етанолу визначається іонами  $Fe^{3+}$  і  $Fe^{2+}$ , які знаходяться в октаедричних позиціях кристалічної ґратки, що, як відмічалось вище, сприяє перебігу стадій окиснення проміжних інтермедіатів, розкладу молекул води в умовах ПРЕ і утворенню цільових продуктів –  $H_2$  і  $CO_2$ . Порівняння селективності вивчених катализаторів за найбільш окисленим продуктом  $CO_2$  показує, що ця величина у випадку феритів заліза, марганцю і магнію в цілому вище, у порівнянні з феритом цинку. За профілем ТПВ ферошпінель  $ZnFe_2O_4$  характеризується найвищим значенням температури максимуму відновлення в ряду катализаторів зі стабільним фазовим складом, що обумовлює нижчу швидкість перебігу процесів окиснення проміжних продуктів на поверхні даного катализатора. Таким чином, активність феритів зі структурою шпінелі в процесі парового риформінгу етанолу і селективність за цільовими продуктами

ми процесу ( $CO_2$  і  $H_2$ ) пов'язані з швидкістю електронних переходів/рухомістю кисню в окисно-відновних парах  $Fe^{3+} \leftrightarrow Fe^{2+}$  в кристалічній ґратці феритів.

Окисно-відновні стадії в процесі ПРЕ на феритах властиві, в першу чергу, реакціям парової конверсії етанолу (I), ацетальдегіду (III) та ацетону (VI) в  $H_2$  і  $CO_2$ , які перебігають через утворення поверхневих частинок  $CH_{x(a)}$ ,  $CO(a)$  та інших проміжних сполук (індекс (a) позначає адсорбований стан) [26, 27]

Як зазначалося вище, за середніх температур (до 550 °C) на всіх феритах, за винятком феритів Co і Ni, які в ході ПРЕ відновлювалися до металів, не спостерігалось утворення CO в газовій фазі. Відсутність CO можна пов'язати з тим, що адсорбовані частинки CO набагато швидше окиснюються в  $CO_2$  ( $CO_{(a)} + O_s \rightarrow CO_2$ ,  $O_s$  – поверхневий кисень кристалічної ґратки фериту), ніж десорбуються. Необхідно відмітити також, що ферити Mg, Mn, Fe, Cu і Zn відносно мало активні в реакції водяного зсуву, в іншому випадку спостерігалась б поява CO за рахунок реакції  $CO_2 + H_2 \leftrightarrow CO + H_2O$  (згідно термодинамічних розрахунків для прийнятих в даній роботі умов рівноважний вміст CO в продуктах реакції ПРЕ стає помітним вище 400 °C).

Разом з тим, окремі реакції процесу ПРЕ можуть включати стадії кислотно-основного характеру. До такої реакції можна віднести реакцію дегідрування етанолу в ацетальдегід. Ацетальдегід є початковим продуктом перетворення етанолу в умовах його парового риформінгу на феритах. Найбільшою каталітичною активністю та селективністю за ацетальдегідом в процесі ПРЕ володіє ферит міді. Висока активність  $CuFe_2O_4$  ймовірно пов'язана з легкістю зворотних переходів  $Cu^{2+} \leftrightarrow Cu^+$  в кристалічній структурі фериту в процесі окисно-відновної реакції дегідрування етанолу в ацетальдегід. Можна припустити, що в реакції бере участь пара  $[Cu-O]$ , на якій відбувається спочатку розщеплення зв'язку O-H в молекулі етанолу з утворенням етоксичастинки, яка зв'язується з іоном міді, а атом водню – з іоном кисню поверхні катализатора. Потім відбувається відщеплення другого атому водню з десорбцією молекули ацетальдегіду і молекули водню внаслідок рекомбінації атомів водню. Відповідно до гомолітичного механізму реакції в ході

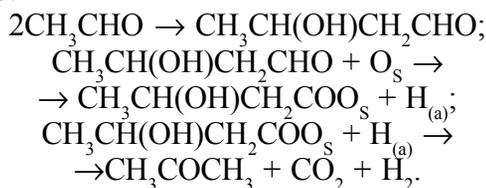
таких перетворень відбувається почергове відновлення-окиснення іонів міді. Як наслідок, ферит міді можна віднести до перспективних каталізаторів практично важливої реакції дегідровання етанолу в ацетальдегід.

Альтернативний механізм з гетеролітичною дисоціацією O-H і C-H зв'язків на кислотно-основній парі, яку складають поверхневий катіон металу (кислотний центр Льюїса) та аніон кисню (основний центр), є менш ймовірним для даного каталізатора, оскільки на основі такого механізму важко пояснити різку різницю каталітичної активності фериту міді і феритів інших досліджених в даній роботі металів. Гетеролітичний механізм найбільш ймовірно реалізується на феритах Mg, Mn, Fe і Zn, хімічний склад яких не змінювався під впливом реакційної суміші у процесі парового риформінгу етанолу. Взаємодія етанолу з кислотно-основною парою центрів приводить до гетеролітичного розриву зв'язку O-H в етанолі з утворенням етоксид-інтермедіату, який локалізований на іоні металу, і протону, який локалізований на поверхневому іоні кисню.

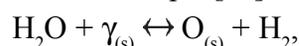
Серед досліджених феритів, які зберігають фазовий склад в умовах каталізу, висока селективність за ацетальдегідом за малих конверсій етанолу спостерігається для Zn і Mg-вмісних зразків і зменшується в такому ряду:  $ZnFe_2O_4 > MgFe_2O_4 > Fe_3O_4 > MnFe_2O_4$ .

З підвищенням температури  $SCH_3CHO$  знижується, що свідчить про подальше перетворення ацетальдегіду. В продуктах реакції є ацетон, селективність за яким досягає 71% за 400 °C на  $FeFe_2O_4$  і 63% за 350°C на  $MnFe_2O_4$ ; величина  $SCH_3COCH_3$  на  $ZnFe_2O_4$  і  $MgFe_2O_4$  не перевищує 56%. Перетворення ацетальдегіду як проміжної сполуки в цій реакції пояснює відносно невисоку селективність за ацетальдегідом на  $FeFe_2O_4$  і  $MnFe_2O_4$ .

Подібно реакції дегідровання етанолу альдольна конденсація ацетальдегіду на оксидах перебігає через утворення карбаніонного інтермедіату на парі кислотний центр – основний центр:



Сумарний процес перетворення ацетальдегіду або етанолу в ацетон включає також редокс реакції за участю поверхневого кисню. Видалення поверхневого кисню призводить до утворення поверхневих кисневих вакансій. Витрата кисню компенсується взаємодією води з відновленими поверхневими центрами по реакції, як це спостерігалось для  $SeO_2$  [28] і деяких інших каталізаторів [29]:



де  $\gamma_{(s)}$  позначає поверхневі кисневі вакансії.

Серед усіх досліджених зразків простих і складних оксидів найбільша селективність за ацетоном спостерігається для оксидів заліза. Згідно стехіометрії реакції утворення ацетону з етанолу (V) теоретичне значення селективності за  $CH_3COCH_3$  складає 75%, за  $CO_2$  – 25%, теоретичне значення селективності за воднем згідно з прийнятим в цій роботі визначенням складає 33,3%. Досить близькі до теоретичних значень є експериментальні величини селективності за 400 °C на  $Fe_3O_4$  і  $Fe_2O_3$ , як видно з таблиці 2. В таблиці також наведені рівноважні величини селективностей і конверсії етанолу за умови, що за 400 °C перебігає тільки реакція дегідровання етанолу в ацетальдегід (II) і реакція утворення ацетону (V).

Одержані дані свідчать, що домінуючою реакцією на оксидах заліза за 400 °C є реакція (V) з невеликим внеском в перетворення етанолу

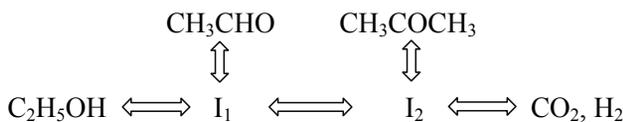
Таблиця 2.

Експериментальні і рівноважні величини конверсії етанолу і селективності за основними продуктами за 400 °C, склад вихідної реакційної суміші: 2,7 мол. %  $C_2H_5OH$ , 50 мол. %  $H_2O$ , решта –  $N_2$ , швидкість подачі реакційної суміші 0,17 моль·год<sup>-1</sup>.

	Конверсія етанолу, %	Селективність, %			
		$CH_3COCH_3$	$CO_2$	$CH_3CHO$	$H_2$
$FeFe_2O_4$	88,7	71,3	24,3	2,9	32,7
$Fe_2O_3$	91,2	72,6	23,2	1,1	31,3
Рівновага	100	74,21	24,74	1,05	33,16

реакції утворення ацетальдегіду (II). Крім того, за 400 °С система є досить близькою до рівноваги в реакціях (IV) і (II), а подальше перетворення ацетону в CO<sub>2</sub> і H<sub>2</sub> ще досить сильно загальмовано за такої температури, паровий риформінг ацетону стає суттєвим за температур понад 400 °С. Враховуючи наведені результати, можна зробити висновок, що оксиди заліза у визначених умовах проявили себе як перспективні каталізатори синтезу ацетону з біоетанолу.

Одержані в даній роботі та літературні дані [2, 4, 7, 30] дозволяють запропонувати реакційні шляхи утворення основних продуктів процесу парового риформінгу етанолу на феритних каталізаторах, які можуть бути зображені наступною спрощеною схемою (I1 і I2 – поверхневі прекурсори відповідних продуктів):



Така послідовно-паралельна схема є характерною для реакцій окиснення органічних речовин молекулярним киснем [31]. Паралельні шляхи утворюють, наприклад, реакції C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH + 3H<sub>2</sub>O = 2CO<sub>2</sub> + 6H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH = CH<sub>3</sub>CHO + H<sub>2</sub>; 2C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH + H<sub>2</sub>O = CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub> + CO<sub>2</sub> + 4H<sub>2</sub>; послідовні – реакції C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH = CH<sub>3</sub>CHO + H<sub>2</sub>, 2CH<sub>3</sub>CHO = CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub> + CO + H<sub>2</sub> і CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub> + 5H<sub>2</sub>O = 3CO<sub>2</sub> + 8H<sub>2</sub>.

Реакції на поверхні каталізаторів містять численні елементарні стадії, які перебігають з утворенням різних проміжних сполук, пов'язаних з активними центрами каталізатора. Ці центри повинні мати як окисно-відновні, так і кислотно-основні властивості, що досягається у нашому випадку використанням каталізаторів на основі оксидів перехідних металів. Опис реакційних шляхів наведеною схемою припускає також, що механізми різних хімічних реакцій, які складають процес парового риформінгу етанолу, тісно взаємопов'язані, оскільки повинні містити спільні поверхневі проміжні сполуки.

Селективність процесу за воднем і іншими продуктами залежить від співвідношення швидкостей адсорбційно-десорбційних стадій і стадій на поверхні каталізатора. Таке співвідношення, у свою чергу, залежить як від умов процесу (температура, тиск, концентрації реа-

гентів), так і від хімічної природи каталізатора. Вочевидь, що швидкість поверхневих реакцій, з яких складається окиснення етанолу в CO<sub>2</sub>, суттєвим чином залежить від окисно-відновних властивостей каталізатора, тоді як їх кислотно-основні властивості можуть впливати у більшій ступені на швидкості адсорбційно-десорбційних стадій. Звідси випливає, що для досягнення високої селективності за визначеним продуктом є необхідним певний баланс окисно-відновних і кислотно-основних властивостей оксидного каталізатора. Саме досягнення такого балансу і дозволяє цілеспрямовано конструювати ефективні каталізатори парового риформінгу біосировини в водень.

## REFERENCES

### [СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ]

1. Li D., Li X., Gong J. *Catalytic Reforming of Oxygenates: State of the Art and Future Prospects*. *Chem. Rev.* 2016; 116: 11529-11653.
2. Sun J., Wang Y. *Recent Advances in Catalytic Conversion of Ethanol to Chemicals*. *ACS Catal.* 2014; 4:1078-1090.
3. Haryanto A., Fernando S., Murali N. et al. *Current Status of Hydrogen Production Techniques by Steam Reforming of Ethanol*. *Energy and Fuels* 2005;19:2098-2106.
4. Vaidya P.D., Rodrigues A.E. *Insight into steam reforming of ethanol to produce hydrogen for fuel cells*. *Chem. Eng. J.* 2006; 117:39-49.
5. Frusteri F, Freni S. *Bio-ethanol, a suitable fuel to produce hydrogen for a molten carbonate fuel cell*. *J. Power Sources*, v. 173, 2007, 200-209;
6. 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.
7. Mattos L.V., Jacobs G., Davis B.H. et al. *Production of Hydrogen from Ethanol: Review of Reaction Mechanism and Catalyst Deactivation*. *Chem. Rev.* 2012;112:4094-4123.
8. Пятницький Ю.И., Долгих Л.Ю., Столярчук И.Л. и др. *Получение водорода паровым риформингом этанола. Теорет. и эксперим. химия* 2013;49:265-283. – [Theor. Exp. Chem. 2013; 49:277-297 (Engl. Transl.)]
9. Contreras J.L., Salmones J., Colón-Luna J.A et al. *Catalysts for H<sub>2</sub> production using the ethanol steam reforming (a review)*. *Int. J. Hydrogen Energy* 2014;39:18835-18853
10. Столярчук И.Л., Долгих Л.Ю., Василенко И.В. и др. *Катализ парового риформинга этанола наноразмерным ферритом марганца для получения водорода. Теорет. и эксперим. химия* 2012;48:19-125. – [Theor. Exp. Chem. 2012;48:129-134 (Engl. Transl.)].
11. Пятницький Ю.И., Долгих Л.Ю., Столярчук И.Л. и др. *Взаимосвязь между выходом водорода в паровом риформинге этанола и селективностями по углеродсодержащим продуктам. Теорет. и эксперим. химия* 2013;49:99-103. – [Theor. Exp. Chem. 2013;49:109-114 (Engl. Transl.)].

12. Долгих Л.Ю., Столярчук И.Л., Василенко И.В. и др. Влияние состава наноразмерных шпинелей  $MFe_2O_4$  ( $M = Ni, Co, Mn$ ) на их каталитические свойства в процессе парового риформинга этанола. Теорет. и эксперим. химия 2013;49:172-177. – [Theor. Exp. Chem. 2013; 49:185-192 (Engl. Transl.)].
13. Долгих Л.Ю., Столярчук И.Л., Старая Л.А. и др. Каталитические свойства оксидов  $MnO$ ,  $Fe_2O_3$  и  $MnFe_2O_4$  в процессе парового риформинга этанола. Теорет. и эксперим. химия 2014;50:244-247. – [Theor. Exp. Chem. 2014;50:245-249 (Engl. Transl.)].
14. Столярчук И.Л., Долгих Л.Ю., Василенко И.В. и др. Получение водорода паровым риформингом этанола на ферритах. Альтернативные источники сырья и топлива: сб. научн. тр./Нац. акад. наук Беларуси, Ин.т химии новых материалов; научн. ред. В.Е.Азабеков, К.Н.Гусак, Ж.В.Игнатович. – Минск: Беларуская навука, 2014. с.186-196.
15. Долгих Л.Ю., Столярчук И.Л., Старая Л.А. и др. Каталитические свойства  $CuFe_2O_4$  в паровом риформинге этанола. Теорет. и эксперим. химия 2015;51:225-229. – [Theor. Exp. Chem. 2015;51:230-235 (Engl. Transl.)].
16. Dolgikh L.Yu., Stolyarchuk I.L., Staraya L.A. et al. Steam reforming of ethanol over manganese and iron oxides for hydrogen production. *Adsorp. Sci. Techn.* 2015;33:715-721.
17. Столярчук И.Л., Долгих Л.Ю., Василенко И.В. и др. Ферриты  $MFe_2O_4$  ( $M = Mg, Mn, Fe, Zn$ ) как катализаторы парового риформинга этанола. Теорет. и эксперим. химия 2016;52:244-248 – [Theor. Exp. Chem. 2016;52:246-251 (Engl. Transl.)].
18. Dolgikh L.Yu., Pyatnytsky Y.I., Strizhak P.E. Hydrogen production from bioethanol on mixed oxide catalysts. In: Brienzo M., editor. *Bioethanol and beyond. Advanced in production process and future directions*. New York: Nova Science, 2018. p. 381-427.
19. Василенко И.В., Гавриленко К.С., Котенко И.А. и др. Влияние условий формирования на строение, морфологию и магнитные свойства наноразмерных ферритов  $M^II Fe^III 2O_4$  ( $M = Mn, Co, Ni$ ) и  $Fe_2O_3$ . Теорет. и эксперим. химия 2007;43:323-329 - [Theor. Exp. Chem. 2007;43:353-358 (Engl. Transl.)].
20. Giri J., Sriharsha T. Asthana S. et al. Synthesis of capped nanosized  $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  ( $0 < x < 0.8$ ) by microwave refluxing for bio-medical applications. *J. of Magnetism and Magnetic Materials* 2005;293: 55 – 61.
21. Rana S., Philip J., Raj B. Micelle based synthesis of cobalt ferrite nanoparticles and its characterization using fourier transform infrared transmission spectrometry and thermogravimetry. *Materials Chemistry and Physics* 2010;124:264-269.
22. Sastri M.V.C. Vishwanath R.P., Vishwanath B. Studies on the reduction of iron oxide with hydrogen. *Int. J. Hydrogen Energy* 1982;7:951-955.
23. Xu R., Wang X., Wang D. S. Et al. Surface structure effects in nanocrystal  $MnO_2$  and  $Ag/MnO_2$  catalytic oxidation of CO. *J. Catal.* 2006;237:426-430.
24. Vozniuk O., Bazzo C., Albonetti S. et al. Structural changes of binary/ternary spinel oxides during ethanol anaerobic decomposition. *ChemCatChem* 2017;9: 2219-2230.
25. Khan A., Smirniotis P. G. Relationship between temperature-programmed reduction profile and activity of modified ferrite-based catalysts for WGS reaction. *J. Molec. Catal. A: Chemical* 2008;280:43-51.
26. Sutton J. E., Guo W., Katsoulakis M.A. et al. Effects of correlated parameters and uncertainty in electronic-structure-based chemical kinetic modelling. *Nature Chem.* 2016;8:331–337.
27. Nishiguchi T., Matsumoto T., Kanai H. et al. Catalytic steam reforming of ethanol to produce hydrogen and acetone. *Appl. Catal. A Gen.* 2005;279:273-277.
28. Inui K., Kurabayashi T., Sato S. Direct Synthesis of Ethyl Acetate from Ethanol Carried Out under Pressure. *J. Catal.* 2002;212:207-215.
29. Charkendorff I., Niemantsverdriet W. *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*. Weinheim: Wiley-VCH; 2003.
30. Piscina P. R, Homs N. Use of biofuels to produce hydrogen (reformation processes). *Chem. Soc. Rev.* 2008;37:2459-2467.
31. Golodets G. I. *Heterogeneous catalytic reactions involving molecular oxygen*. New York: Elsevier; 1983.

## OXIDE CATALYSTS FOR STEAM REFORMING OF BIOETHANOL FOR HYDROGEN PRODUCTION FROM RENEWABLE RAW MATERIALS

Dolgikh L. Y., Stolyarchuk I. L., Stara L. A., Pyatnitsky Y. I., Strizhak P. E.

The ethanol steam reforming (ESR) is a promising way for the hydrogen production from ethanol and water. Bioethanol is a renewable source because it is mainly obtained by the biomass processing. This paper presents the results of experimental study of the process over nanosized ferrites of the spinel structure  $MFe_2O_4$  ( $M = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn$ ). Some of these catalysts are characterized by high, close to the theoretical yield of the target product - hydrogen and no CO in the reaction products at temperatures up to 650 °C. The proposed catalysts for ESR do not contain precious metals and allow the possibility of hydrogen production based on local renewable resources as an alternative to processes using fossil fuels, including methane. In order to achieve high activity and selectivity in the ESR process it is necessary to have the appropriate balance of oxidation–reduction and acid–base characteristics in the oxide catalyst.

# ФОТОЕЛЕКТРОХІМІЧНІ СИСТЕМИ З АКУМУЛЮВАННЯМ “СОНЯЧНОГО” ВОДНЮ

Колбасов Г.Я.<sup>(1)</sup>, Русецький І.А.<sup>(1)</sup>, Щербакова Л.Г.<sup>(2)</sup>, Солонін Ю.М.<sup>(2)</sup>,  
Данилов М.О.<sup>(1)</sup>, Фоманюк С.С.<sup>(1)</sup>, Слободянюк І.О.<sup>(1)</sup>, Воробець В.С.<sup>(1)</sup>

<sup>1</sup>Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського Національної академії наук України, просп. Паладіна 32/34, 03680 Київ-142, Україна, E-mail: kolbasov@ionc.kiev.ua

<sup>2</sup>Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича Національної академії наук України, вул. Кржижановського 3, 03680 Київ-142, Україна, E-mail: larisa\_c@ukr.net

Фотоелектрохімічне одержання водню засноване на реакції фотокаталітичного розкладання води на молекулярні водень і кисень під дією сонячного опромінювання. Результатом цього процесу є пряме перетворення сонячної енергії в хімічну енергію висококалорійного палива – водню.

Фотоелектрохімічні перетворювачі мають ряд переваг у порівнянні із твердотільними сонячними фотоелементами: вони прості у виготовленні, вирішують проблеми акумулювання і зберігання енергії, отриманої від сонця, можуть знизити вартість одиниці виробленої енергії через можливість застосування дешевих полікристалічних фотоелектродів і відсутність необхідності в проведенні ряду технологічних операцій і створенні р-п переходу [1]. Процес перетворення сонячної енергії методом фотоелектролізу води є екологічно чистим, безвідхідним, поновлюваним – продуктом згоряння водню є вода.

Для одержання молекулярного водню у фотоелектрохімічній системі використовують широкозонні напівпровідники, такі як  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$  та ін., які слабо поглинають світло у видимій області спектра, в результаті чого такі системи не є ефективними, а застосування вузькозонних напівпровідників для виділення водню або неможливо з енергетичних міркувань, або цей процес відбувається з дуже малою швидкістю [2-5]. Для усунення цього недоліку можна замінити реакцію виділення водню реакцією його накопичення в об'ємі катода з використанням металгідридів (МН), на-

приклад, на основі  $\text{LaNi}_5$ , що протікає з меншою напругою на комірці, або використати катодні матеріали з низькою перенапругою та високими кінетичними параметрами виділення водню [6] (гетерокаталітичні матеріали на основі багатшарових вуглецевих нанотрубок, графен тощо), а анодну реакцію виділення кисню замінити реакціями окиснення, наприклад, сульфід-іонів, селенід-іонів та інш. При заміні анодної реакції виділення кисню іншими реакціями у цих системах стає можливо використовувати напівпровідникові фотоелектроди, які добре поглинають світло у видимій частині спектра, наприклад, деякі сполуки типу  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$  ( $\text{CdSe}$ ,  $\text{CdTe}$  і тверді розчини  $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ ,  $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se}$  та ін), що може призвести до істотного збільшення ефективності фотоперетворення.

Головні труднощі на шляху реалізації фотоелектролізу води обумовлені тим, що до напівпровідникового фотоелектрода, властивостями якого в основному й визначається ефективність процесу фоторозкладання води, пред'являється ряд одночасно важко здійснених вимог: стабільність у розчинах електролітів, фоточутливість у видимій області спектра, велика квантова ефективність, достатня від'ємність потенціалу плоских зон, оптимальне значення електропровідності й т.д.

Тому на цей час дослідження тривають у двох основних напрямках. Перше – це подальші дослідження й модифікація вже відомих фотоелектродів з метою оптимізації їх електрофізичних і фотоелектрохімічних характеристик та розробка нових схем фотоелектрохімічних

елементів і вдосконалення старих. Другий напрям досліджень пов'язаний з пошуком, синтезом і розробкою технологій для одержання нових фоточутливих напівпровідникових матеріалів та систем.

Метою нашої роботи була розробка ефективних фотоелектрохімічних систем та комірок для отримання та акумулювання “сонячного” водню з використанням наноконструктивів на основі оксиду Ті та селеніду Cd, оксиду графена, а також воденьсорбуючого сплаву типу  $AB_5$  (на основі  $LaNi_5$ ).

### Експериментальна частина

Методом електрохімічного анодування титанової фольги при напрузі 35 В протягом 4-х годин в розчині на основі 95% гліцерину та 5% розчину  $0,06 \text{ M NH}_4\text{F}$  були отримані нанотрубки NT- $TiO_2$  на поверхні Ті фольги (BT1-0). Титанова фольга попередньо знежирюють в ацетоні. Процес проводився при 40 В протягом 1 години, з подальшим відпалом при  $500^\circ\text{C}$  протягом 3 годин. Згідно [7], довжина нанотрубок при такому методі отримання не перевищує  $900 \text{ ч } 1000 \text{ Нм}$ .

Оксид графена (ОГ) синтезували електрохімічним методом шляхом анодного окислення багатощарових вуглецевих нанотрубок, одержаних каталітичним піролізом ацетилену на каталізаторі; методика отримання ОГ описана нами в [8, 9]. Зовнішній діаметр вуглецевих нанотрубок становив  $10\text{-}30 \text{ нм}$ , питома поверхня –  $130 \text{ м}^2 / \text{г}$ , насипна щільність –  $25\text{-}30 \text{ г/дм}^3$ , кількість стінок – від 8 до 15. Вуглецеві нанотрубки очищали від залишків каталізатора, обробляючи розчином фтористоводневої кислоти. На рис. 1 приведена мікрофотографія оксиду графену, отриманого з вуглецевих нанотрубок.

Нанотрубки  $TiO_2$  використані для отримання композитної структури NT- $TiO_2$ /CdSe/ОГ [10], яка в попередніх наших експериментах демонструвала підвищення ефективності фотоелектрохімічної комірки [11]. Композитні фотоелектроди на основі фоточутливих плівок CdSe отримували механічним нанесенням водної дисперсії порошку CdSe в розчині  $CdCl_2$  з поліетиленгліколем (2% -й розчин) і 1-2% оксиду графену (по відношенню до маси CdSe) на Ті підкладку з попередньо сформованим ша-

ром нанотрубок  $TiO_2$ . Для оцінки якості плівок CdSe в такій структурі проведені дослідження спектрів КРС. В спектрах CdSe зафіксована лінія LO-фонона при  $\omega = 205 \text{ см}^{-1}$ . Спільною рисою в спектрах комбінаційного розсіювання світла в CdSe є наявність LO обертонів [12]. У нашому випадку для відпалених при  $530^\circ\text{C}$  та модифікованих ОГ плівок в КРС-спектрах спостерігалися лінії 2LO-фонона при  $\omega = 410 \text{ см}^{-1}$  і 3LO-фонона при  $\omega = 616 \text{ см}^{-1}$  [10], що свідчить про задовільну якість модифікованих ОГ полікристалічних плівок CdSe. При цьому зафіксувати D і G моди, які відповідають вуглецевим графеновим структурам, не вдалося, оскільки на цю область накладалася люмінесценція CdSe. Фотоелектроди відпалювали в повітряній атмосфері при  $530^\circ\text{C}$  протягом 1 години, щоб запобігти можливій деструкції поверхні [12,13]. Згідно з літературними даними, при такій температурі також можливе часткове відновлення оксиду графену шляхом декарбоксілювання [14].

Для приготування розчинів були використані хімічні реактиви марки “хч”, “чда” і “осч”, які розчиняли в бідистильованій воді. Для кращого розчинення сірку подрібнювали до порошкоподібного стану й розчин нагрівали. З метою зменшення кількості тіосульфату в розчині, розчин не доводили до кипіння. Для запобігання окислювання отриманих розчинів киснем повітря їх зберігали в герметично закритих посудинах.

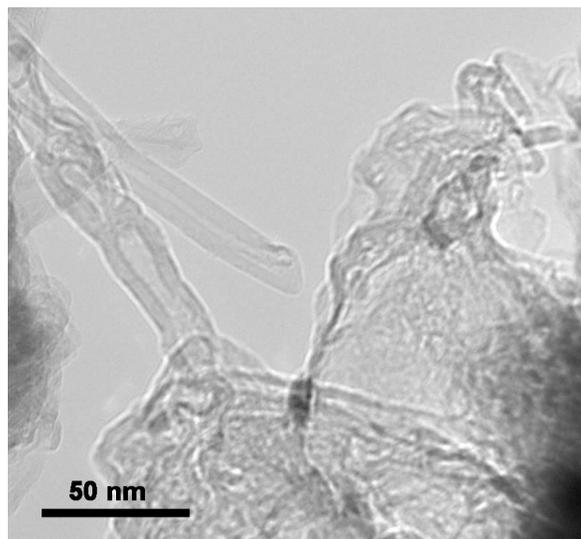


Рис. 1. Оксид графену, отриманий з багатостінних вуглецевих нанотрубок

Для роботи з анодами використовували катод, для виготовлення якого наважку порошку воденьсорбуючого сплаву (0.08 г) змішували з порошком міді в ваговому співвідношенні (1:3) і пресували при кімнатній температурі в пігулки діаметром 8 мм. Пігулки армували нікелевою сіткою з привареним нікелевим токовідводом. Активна частина катода представляла суміш порошків 2-х воденьсорбуючих сплавів ( $\text{LaNi}_{4.5}\text{Mn}_{0.5} + \text{LaNi}_{3.5}\text{Al}_{0.7}\text{Mn}_{0.8}$ ), взятих у ваговому співвідношенні (1:1). Для проведення електрохімічної активації та дослідження сорбційних характеристик катода використовували комп'ютеризований потенціостат-гальваностат PGSTAT 4-16. Електроди легко активувалися (3-5 циклів) і показали максимальну розрядну ємність 280-300 мА·ч/г та хорошу кінетику в оборотних реакціях за воднем. Ємність при роботі катодів у фото електрохімічній комірці (ФЕХК) була близько 23 мА·ч, що вистачало на кілька годин роботи в парі з фотоанодами. Кількість водню, поглиненого катодом при фотоелектрохімічному заряді в ФЕХ комірці, розраховувалося з розрядних кривих.

## Результати та їх обговорення

### 1. Композитні фотоанооди для фотоелектрохімічної комірки

При використанні напівпровідникових електродів для перетворення сонячної енергії, зокрема, для отримання водню, необхідно, щоб величина фотопотенціалу  $E$  відповідала значенням  $E \leq -1$  В (відн. ХСЕ), при яких можливе протікання процесів отримання та акумулювання водню на катодах [15-17]. Ця умова добре виконується для  $\text{TiO}_2$  електродів, при цьому використання нанотрубок діоксиду титану в якості фотоаноду в фотоелектрохімічних комірках покращує їх характеристики в результаті зменшення рекомбінаційних втрат носіїв заряду [18-20].

Встановлено, що нанотрубки  $\text{TiO}_2$ , отримані анодуванням титану, рентгеноаморфні і кристалізуються при високотемпературному відпалі. При дослідженні рентенограм фазових станів нанотрубок  $\text{TiO}_2$  в залежності від температури відпалу було визначено, що фаза анатазу проявляється в діапазоні 250-280 °С, фаза рутилу – при 460-500 °С, а повна транс-

формація в рутил відбувається в інтервалі температур 620-680 °С. Трубочаста структура нанотрубок зберігається до температури 580-600 °С. Такий спосіб підготовки титанової підкладки забезпечує хороше зчеплення з шаром напівпровідника CdSe при його подальшому нанесенні і відпалі.

На рис. 2 показані вольт-амперні характеристики шару нанотрубок  $\text{TiO}_2$ , відпаленого при різних температурах, при освітленні ксеноновою лампою з потужністю світла  $P = 50$  мВт/см<sup>2</sup>. Фотострум зростає зі збільшенням температури відпалу до 600 °С, після чого він зменшується, а на зразках, відпалених при 700 °С, величина фотоструму сильно зменшується. Підвищення фотоструму зі збільшенням температури можна пов'язати зі збільшенням розміру кристалітів в шарі нанотрубок, а також спіканням їх стінок, що призводить до зменшення площі контакту границь зерен і контактного опору між зернами; усуваються також аморфні області, які є структурними дефектами і діють як центри рекомбінації носіїв заряду [17]. При подальшому збільшенні температури відпалу трубочаста структура плівок руйнується і виникає слабо фоточутлива фаза рутилу.

На рис. 3 показані вольт-амперні характеристики отриманих фотоелектродів при освітленні. Встановлено, що на композитній структурі NT- $\text{TiO}_2$ /CdSe/ОГ відбувається зрушення в від'ємну область потенціалу  $E$  точки максимальної віддачі потужності, що свідчить про підвищення ефективності фотоелектродів після їх модифікування оксидом графена. Оптималь-

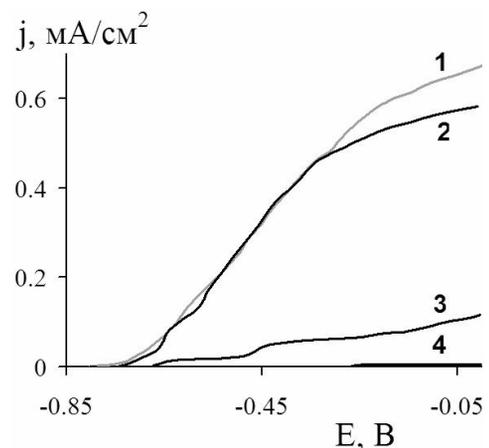
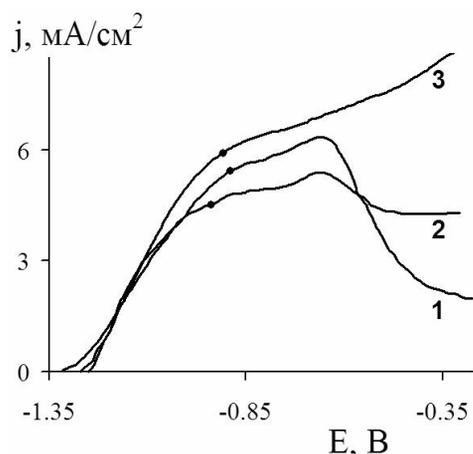


Рис. 2. Вольт-амперні характеристики фотоелектродів на основі шару нанотрубок  $\text{TiO}_2$ , відпалених при температурах, °С: 1 – 600; 2 – 650; 3 – 350; 4 – 700

на кількість модифікуючої добавки оксиду графену складала 1,1-1,5%, що дозволяло отримати високу fotocутливість електродів (рис. 3). Модифікування електродів ОГ призводило до збільшення квантового виходу фотоелектрохімічного струму зі в області довжин хвиль від 300 нм до 700 нм. Максимальне значення  $\eta_i$  для модифікованого електрода склало  $\eta_i = 0.65$  при потенціалі 0.4 В. Формування структури NT-TiO<sub>2</sub>/CdSe/ОГ приводило також до збільшення струму короткого замикання в фотоелектрохімічній комірці з Pt протиелектродом в порівнянні з плівкою CdSe і структурою NT-TiO<sub>2</sub>/CdSe на 30%. Значення темного катодного струму витоку, виміряного на отриманих фотоелектродах, не перевищувало  $4 \cdot 10^{-6}$  А/см<sup>2</sup> при потенціалах, відповідних точці максимальній віддачі потужності; низькі значення струмів витоку дозволили отримати напругу холостого ходу при освітленні фотоаноду  $V_{xx}^{max.} = 0.60$  В.

Однією з причин поліпшення характеристик композитної структури NT-TiO<sub>2</sub>/CdSe/ОГ є поліпшення поділу електронно-діркових пар в області просторового заряду (ОПЗ) модифікованого CdSe, яка має контакт з електролітом, оскільки графенові структури є акцепторами електронів [21, 22] і сприяють збільшенню від'ємного значення заряду поверхні напівпровідника в контакті CdSe/ОГ і, як наслідок, збільшенню електричного поля в ОПЗ напівпровідника. В результаті зменшуються втрати фотогенерованих носіїв заряду



**Рис. 3.** Вольт-амперні характеристики для вихідної гетероструктури NT-TiO<sub>2</sub>/CdSe (1) і модифікованої оксидом графену (2,3); вміст ОГ – 0.39% (2) і 1.16% (3). % – точка максимальної віддачі, P = 16 мВт/см<sup>2</sup> (галогенова лампа)

на рекомбінацію в ОПЗ [16,23], крім того, частинки ОГ можуть взаємодіяти з поверхневими активними центрами, які є центрами рекомбінації, і нейтралізувати дію цих центрів, аналогічно дії квантових точок металів і напівпровідників на поверхні GaAs і InP електродів [17, 24].

## 2. Вплив катіонного складу електроліту на вихідні характеристики фотоелектрохімічної комірки

Досліджувався вплив зміни катіону в полісульфідних водних розчинах на стабільність і конверсійні характеристики фотоелектрохімічних комірок. Хоча катіони безпосередньо не беруть участь в електрохімічній реакції, але вони мають важливе значення, тому що є переважним видом іонів у розчинах.

CdSe травили протягом двадцяти секунд в 1:4 (HNO<sub>3</sub>/HCl)<sub>конц.</sub> а потім занурювали в полісульфідний розчин для розчинення, можливо утвореного, елементарного селену. Знайдено, що початковий фотострум CdSe при однаковій потужності освітлення (P = 16 мВт/см<sup>2</sup>) у полісульфідних розчинах, що містять рівні концентрації катіонів Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> і K<sup>+</sup>, швидко спадав, а потім виходив на стаціонарне значення, яке використовувалось нами при аналізі характеристик розроблених систем.. Найменше падіння вихідного струму зафіксоване у полісульфідному розчині з катіоном K<sup>+</sup> (10-15%), а найбільше – з Li<sup>+</sup> (30%), що може бути пов'язане зі зміною падіння потенціалу у ОПЗ напівпровідника при формуванні подвійного іонного шару, на що вказує зміна потенціалу електроду при розімкнутому ланцюзі E0 у відсутності освітлення для розчинів з різним катіонним складом (таблиця 1). Та ж характер-

*Таблиця 1.*  
**Значення потенціалу CdSe електроду при розімкнутому ланцюзі E0 у відсутності освітлення та характеристики фотоелектрохімічної комірки при P = 12 мВт/см<sup>2</sup> для розчинів, що містять по 1М OH<sup>-</sup>, S<sup>2-</sup> і S, залежно від катіонного складу при кімнатній температурі**

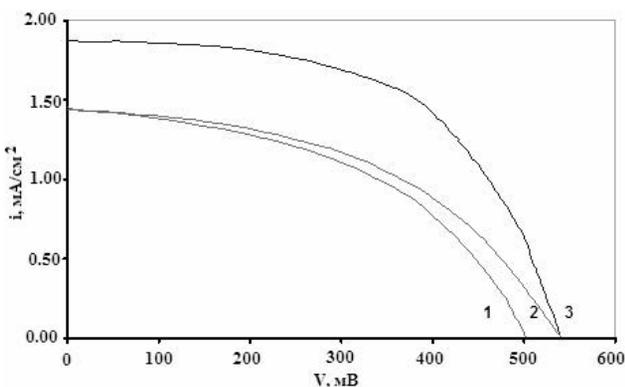
Катіон	Потенціал E <sub>0</sub> (В відн. XCE)	Напруга (В)	Струм короткого замикання (мА/см <sup>2</sup> )
Li <sup>+</sup>	-0.719	0.450	0.92
Na <sup>+</sup>	-0.727	0.542	1.73
K <sup>+</sup>	-0.747	0.547	1.87

на катіонна залежність виявляється при вольтамперних вимірах, де спостерігається істотне збільшення струму короткого замикання та напруги від  $\text{Li}^+$  до  $\text{K}^+$  (таблиця 1).

### 3. Вплив травників на фотоелектрохімічні параметри напівпровідникових плівок

Отримані електроди були протравлені й протестовані у водному електроліті, що містить по 1 М  $\text{KOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$  і  $\text{S}$ , із сталеву сіткою покритою сульфідом міді в якості протиелектроду.

Робочі характеристики фотоелектродів сильно залежали від використаної обробки травленням. На **рис. 4** показані характеристики електродів для трьох різних варіантів травлення. Після травлення в  $\text{HCl}:\text{HNO}_3$  коефіцієнт заповнення ВАХ фотоелектроду мав значення  $ff = 0,47$ . Травлення в розведеному водному розчині  $\text{CrO}_3$  приводило до підвищення напруги холостого ходу та невеликому спаду  $ff$  до 0,46. Таке ж збільшення напруги холостого ходу було отримане після травлення в  $\text{HCl}:\text{HNO}_3$  шляхом обробки поверхні електрода розчином, що містить іони  $\text{CrO}_4^{2-}$  перед зануренням у полісульфідний електроліт, при цьому фотострум збільшувався на 13% поряд зі збільшенням величини  $ff$  (до 0,49). Значне збільшення як струму короткого замикання, так і коефіцієнта заповнення ( $ff = 0,57$ ) відбувається і при фототравленні, при цьому фотоелектрод замикався на вуглецевий протиелектрод і освітлювався в розведеному водному розчині 0,1М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .



**Рис. 4.** Вольтамперні характеристики полікристалічних CdSe електродів у полісульфідному розчині (що містить по 1М  $\text{KOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{S}$ ),  $P=16$  мВт/см<sup>2</sup>. 1 – після травлення в  $\text{HCl}:\text{HNO}_3$ ; 2 – після травлення в  $\text{CrO}_3$  або  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ; 3 – після фототравлення + обробки в  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ . Площа електродів 2 см<sup>2</sup>

Була виміряна стабільність вихідних параметрів фотоелектродів у полісульфідному електроліті в різних умовах. Як відомо [25], для CdSe, який експлуатується в полісульфідному електроліті, може бути отримана повна стабільність при пропущенні певної кількості заряду при низькій щільності фотоструму, у той час як при більш високих густинах струму, більша ступінь нестійкості може проявлятися при тій же кількості пропущеного заряду, що є наслідком обміну між сульфідом з розчину й селеном з CdSe; цей процес залежить від співвідношення швидкостей конкуруючих реакцій окислювання  $\text{S}^{2-}$  і фоторозкладання CdSe [25]. Нами виявлено, що при високій інтенсивності освітлення  $P \geq 90$  мВт/см<sup>2</sup> початковий фотострум знижувався на 10% протягом 900 годин освітлення у робочому полісульфідному електроліті, в той час як при  $P = 30-40$  мВт/см<sup>2</sup> зниження струму у 2-3 рази менше за такий же час експлуатації.

### 4. Фотоелектрохімічні системи

#### для отримання і акумулювання водню

Проведені випробування фотоанодів, отриманих різними методами формування фоточутливого напівпровідникового шару, які працюють спільно з МН катодом у ФЕХ комірки. Для підвищення ефективності перетворення сонячного світла поверхня фотоанодів піддавалася хімічній та фотохімічній обробці.

При розімкненому ланцюзі в сульфідному розчині потенціали CdSe анодів мали значення -1.23 В і -1.24 В, для катодів в 30% розчині  $\text{KOH}$  значення потенціалів становило близько -0.91 ÷ -0.93 В. В умовах сонячного освітлення в процесі роботи ФЕХК різниця між потенціалами досліджених пар анод-катод в умовах роботи комірки була від 25 мВ до 40 мВ через падіння потенціалу на іонпровідній мембрані. Фоточутливі наногетероструктури NT-TiO<sub>2</sub>/CdSe/ОГ працюють в парі з катодом в області більш негативних потенціалів (-1.10 В), ніж CdSe аноди без добавки ОГ ( $E = -1.08$  В). При роботі в парі з NT-TiO<sub>2</sub>/CdSe/ОГ катод заряджається також в області більш негативних потенціалів. При освітленні сонячним промінням на фотоаноді NT-TiO<sub>2</sub>/CdSe/ОГ генеруються струми на 25-30% більшою величини, ніж для CdSe аноду, отриманого на Ті підкладці (з 3.7 мА/см<sup>2</sup> до 5.0 мА/см<sup>2</sup> при  $P=16$  мВт/см<sup>2</sup>).

Слід також відмітити, що на даний час у світі (в основному у США) існують промислові установки для отримання “сонячного” водню з собівартістю, більшою ніж 20 дол./кг. Перевага нашої розробки полягає у можливості суттєво здешевити вартість отриманого продукту (до 10 дол./кг).

Синтезовані напівпровідникові наногетеро-структури NT-TiO<sub>2</sub>/CdSe/ОГ були випробувані в розробленій нами оборотній фотоелектрохімічній системі – фотоаккумуляторі (рис. 5 а, б), в якому можна отримувати електроенергію за відсутності освітлення завдяки акумульованому у МН водню. Фотоаккумулятор являв собою складаний корпус з органічного скла із оптичним вікном, виконаним також з органічного скла. Аноліт і католіт просторово розділялися іонообмінною мембраною МФ-4СК; до анодного простору введений 3-ій електрод. Для полісульфідної системи використовувався електрод на базі сульфідів міді. Цей електрод має низьку перенапругу ( $\leq 50$  мВ при  $I = 10$  мА/см<sup>2</sup>) відносно реакції відновлення полісульфід-іонів  $S_2^{2-} + 2e^- \rightarrow 2S^{2-}$ . Необхідність введення 3-го електроду обумовлена тим, що на фотоелект-

роді на основі халькогеніду Cd реакція відновлення полісульфід-іонів практично не протікає при потенціалі, що встановлюється на МН-електроді при відсутності освітлення.

Величина  $V_{xx}$  такого фотоаккумулятора при відсутності освітлення буде відповідати різниці між значенням потенціалу редокс-системи в анодному просторі й потенціалом МН електрода (катодний простір):  $V_{xx} = E_0(S^{2-}/S_2^{2-}) - E_0(M/MH)$ . Для значень  $E_0(S^{2-}/S_2^{2-}) = -0,52$  В (відн. н.в.е.) і  $E_0(M/MH) = -0,86$  В (відн. н.в.е.) теоретичне значення  $V_{xx} = 0,34$  В. На експерименті було отримано значення  $V_{xx} = 0,30$  В.

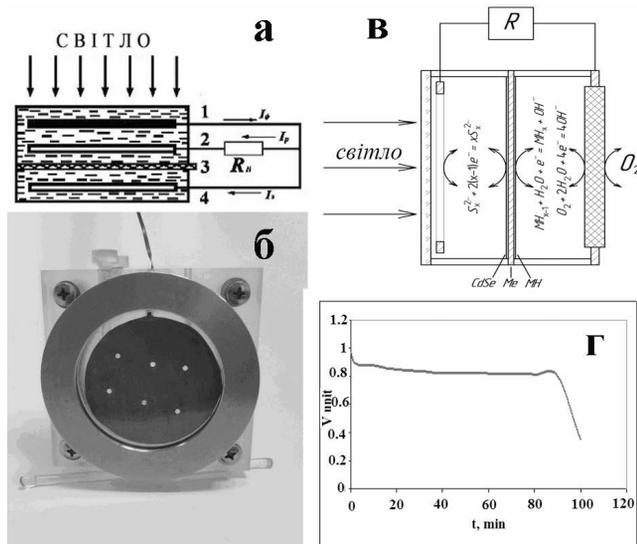
Отримані електродні матеріали були використані також при розробці біполярної фотоелектрохімічної комірки з повітряним і МН воденьсорбуючим електродами, у якій не використовується йон-провідна мембрана (рис. 5 в). Було отримано, що напруга для такої комірки була значно вище, ніж для фотоаккумулятора I-го типу і становила  $V = 0.85$  В; струм розряду складав  $I_p = 200$  мА на 1 г металгідриду (рис. 5 г).

## Висновки

1. Хімічними методами з послідуочим відпалом сформовані плівкові фотоаноди на основі CdSe та NT-TiO<sub>2</sub>/CdSe, які добре поглинають видиме світло. Введення до складу нанокompозитної плівки NT-TiO<sub>2</sub>/CdSe відновленого оксиду графену призводило до суттєвого збільшення фотоструму (на 30 %).

2. Визначено оптимальний склад аноліту з окислювально-відновлювальною системою для фотоелектрохімічної комірки з отриманням водню, який забезпечує високу корозійну стабільність систем халькогенід кадмію – полісульфідний розчин; показано, що характеристики фотоелектрохімічної комірки збільшуються при наявності катіонів у електроліті у ряду  $Li^+ > Na^+ > K^+$ . Її характеристики зростають після фотоелектрохімічного травлення напівпровідникових плівок у розбавлених розчинах мінеральних кислот з подальшою обробкою у розчині CrO<sub>3</sub>.

3. Отримані електродні матеріали були використані при розробці оборотній фотоелектрохімічній системі (фотоаккумулятора), що використовує накопичений водень. Оборотність забезпечується введенням 3-го електроду на



**Рис. 5.** (а) Схема оборотної фотоелектрохімічної системи: 1-фотоелектрод у полісульфідному розчині, 2-протиелектрод, 3- катіонообмінна мембрана, 4- акумулюючий електрод у розчині лугу.  $R_n$  – опір навантаження.  $I_f$  – фотострум,  $I_z$  – струм заряду,  $I_r$  – струм розряду. (б) Експериментальна фотоелектрохімічна комірка – фотоаккумулятор. (в) Схема біполярного фотоаккумулятора. (г) Розрядна характеристика біполярного фотоаккумулятора (200 Ом / 2,4 мА; маса воденьсорбуючого сплаву 50 мг)

основі  $Cu_2S$ , на який розряджається водень-сорбуючий електрод. Розроблена біполярна фотоелектрохімічна комірка з повітряним і воденьсорбуючим електродами, у якій не використовується йон-провідна мембрана. Було отримано, що для цієї комірки напруга становила  $V = 0.85$  В; струм розряду складав  $I_p = 200$  мА на 1 г металгідриду. Отримані результати свідчать про перспективність розроблених систем для отримання та акумулявання “сонячного” водню.

## REFERENCES

### [СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ]

1. Fujishima A., Honda K. *Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode*. *Nature* 1972;238: 37-38.
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. Wang G.T., Tu J.P., Wang X.L. and et al. *Photochargeability of SrTiO<sub>3</sub>/Ni/hydrogenSrTiO<sub>3</sub>/Ni/hydrogen storage alloy electrode in KOH solution*. *International J. Hydrogen Energy* 2007;32: 3586-3591.
5. Akuto K., Sakurai Y. *A photorechargeable metal hydride/air battery*. *J. Electrochem. Soc.* 2001;148:A121-A125.
6. William D. K. Clark, Michael N. Hull, John T. Arms. *Photoelectrochemical cell with in-situ storage using hydrogen storage electrodes*. U.S. Patent № 4259418, march 31, 1981.
7. Macak J.M., Hildebrand H., Marten-Jahns U., Schmuki P. *Mechanistic aspects and growth of large diameter self-organized TiO<sub>2</sub> nanotubes*. *J. Electroanal. Chem.* 2008;621:254-266.
8. Danilov M.O., Rusetskii I.A., Slobodyanyuk I.A., Khyzhun O.Y., Kolbasov G.Ya. *Production of cathode material for oxygen electrodes by anodic oxidation of multiwall carbon nanotubes*. *Eur. Chem. Bull.* 2016;5: 477-482.
9. Данилов М.О., Русецкий И.А., Слободянюк И.А., Довбешко Г.И., Хижун О.Ю., Стрельчук В.В., Колбасов Г.Я. *Электрохимическое получение графеновых структур из углеродных нанотрубок для кислородных электродов*. *Укр хим журн.* 2017;83:50-62.
10. Русецкий И.А., Слободянюк И.А., Данилов М.О., Колбасов Г.Я. *Фоточувствительные наноконпозиты на основе нанотрубок TiO<sub>2</sub>, CdSe и оксида графена*. *Химия, физика и технология поверхности*, 2016;7:195-201
11. Колбасов Г.Я., Слободянюк И.О., Русецкий И.А., Щербакова Л.Г., Солонін Ю.М. *Отримання водню у фотоелектрохімічній системі на основі напівпровідникових електродів та сплавів тину АВ<sub>3</sub>*. *Водень в альтернативній енергетиці та новітніх технологіях / Під ред. В.В. Скорохода, Ю.М. Солоніна.*- Київ: Вид-во “KIM”, 2015, с.106-112.
12. Calzadilla O., Zapata-Torres M., Narvaez L. et al. *Effect of annealing temperature on the crystalline quality of chemically deposited CdSe films*. *Superficies y Vacno.* 2002;14: 35-37.
13. Чернокожа Т.С. *Фотоэлектрохимические процессы в системе модифицированный CdSe – полисульфидный электролит: автореф. дис. канд. хим. наук: спец. 02.00.05 „Электрохимия”*. ИОНХ НАНУ, Киев; 1994. 20 с.
14. Mikhailov S. *Physics and Applications of Graphene – Experiments*. Croatia: InTech; 2011. 540 p.
15. Щербакова Л.Г., Колбасов Г.Я., Солонін Ю.М. и др. *Фотоэлектрохимическая ячейка для аккумулярования водорода*. In: *Les problumes contemporains de la technosphère et de la formation des cadres d'ingénieurs. VI Conférence Internationale scientifique et méthodique du 11-18 octobre 2012 sur l'île Djerba (Tunisie)*. Recueil des exposes des participants. P. 230 – 233.
16. Гуревич Ю.Я., Плесков Ю.В. *Фотоэлектрохимия полупроводников*. Москва: Наука; 1983. 312 с.
17. Kolbasov G.Ya., Rusetskii I.A. *Photoelectrochemical processes on nanostructured gallium arsenide in contact with electrolyte*. In: *Photoelectronics. Inter-universities scientific articles*. Odessa I.I. Mechnikov National University Ministry of education and science of Ukraine; Ed. Smyntyna V.A., Kutalova M.I., Mak V.T. et al. Odessa “Astroprint”. 2008;17:132-135.
18. Dare-Edwards M.P., Goodenough J.B., Hamnett A. et al. *Sensitisation of semiconducting electrodes with ruthenium-based dyes*. *Faraday Discus. Chem. Soc.* 1980;70:285-298.
19. Grimes C.A., Mor G.K. *TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays: Synthesis, Properties, and Applications*. US: Springer; 2009. 358 p.
20. Kopidakis N., Benkstein K., J. van de Lagemaat, Frank A.J. *Transport-limited recombination of photocarriers in dye-sensitized nanocrystalline TiO<sub>2</sub> solar cells*. *J. Phys. Chem. B.* 2003;107:11307–11315.
21. Williams G., Seger B., Kamat P.V. *TiO<sub>2</sub>-graphene nanocomposites. UV-assisted photocatalytic reduction of graphene oxide*. *ACS Nano.* 2008;2:1487–1491.
22. Lightcap I.V., Kosel T.H., Kamat P.V. *Anchoring semiconductor and metal nanoparticles on a two-dimensional catalyst materials. Storing and shuttling electrons with reduced graphene oxide*. *Nano Letters.* 2010;10:577–583.
23. Kuzminskii E. V., Kolbasov G.Ya. *Electrochemical systems for converting solar energy*. *Solar Energy Mater. and Solar Cells.* 1999;56:93-115.
24. Колбасов Г.Я., Щербакова Л.Г. *Фотоелектрохімічні системи для отримання і акумулявання водню*. *Фундаментальні проблеми водневої енергетики / НАН України; за редакцією В.Д. Походенка, В.В. Скорохода, Ю.М. Солоніна.* – Київ: Видавництво „KIM”, 2010, с. 77-91.
25. Heller. A., Schwartz, G. P., Vadimsky, R. G., Menezes, S., Miller, B. *Output Stability of n-CdSe/Na<sub>2</sub>S-S-NaOH/C Solar Cells*. *J. electrochem. Soc.* 1978;125:1156-1160.

## PHOTO AND ELECTROCHEMICAL SYSTEMS OF “SOLAR” HYDROGEN ACCUMULATION

Kolbasov G.Ya., Rusetsky I.A., Scherbakova L.G., Solonin Iu.M., Danilov M.O., Fomaniuk S.S., Slobodianiuk I.O., Vorobets V.S.

The semiconductor structures NT-TiO<sub>2</sub> / CdSe / graphene oxide (GO) were produced ; graphene oxide was obtained by us electrochemically. The influence of the cationic composition of the electrolyte on the efficiency of transformation of sunlight by cadmium chalcogenides semiconductor polycrystalline electrodes has been investigated. It was found that photoelectrochemical etching leads to the highest growth of efficiency of photoelectrodes by increasing the total surface during selective etching. The experimental sample of a reversible photoelectrochemical cell is constructed. The hydrogen sorbing alloys types of AB<sub>5</sub> (based on LaNi<sub>5</sub>) were used as a cathode. The reversibility is provided by the introduction of the third electrode, which is discharged by the MH electrode. At the experiment were obtained the value of open circuit U<sub>oc</sub> = 0.3 V. The bipolar photoelectrochemical system with air electrode and hydrogen accumulating metal hydride electrode was developed. It was found that the voltage for the MH / air electrode system are U = 0.8 V.

# ФОТОКАТАЛІТИЧНЕ ВИДІЛЕННЯ ВОДНЮ З ВОДНИХ РОЗЧИНІВ ВІДНОВЛЮВАНИХ ОРГАНІЧНИХ СУБСТРАТІВ ПІД ДІЄЮ ВИДИМОГО СВІТЛА ЗА УЧАСТЮ ГРАФІТОПОДІБНОГО НІТРИДУ ВУГЛЕЦЮ ТА ЙОГО НАНОКОМПЗИТІВ З ШАРУВАТИМИ НІОБАТАМИ

Швалагін В.В., Гродзюк Г.Я., Коржак Г.В., Стрюк О.Л., Кучмій С.Я.

Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України,  
03028, Київ, проспект Науки, 31, e-mail: stephan@ukr.net

Однією із складових проблеми водневої енергетики є одержання дешевого водню. На сьогодні найпоширенішими методами його синтезу є високотемпературна конверсія природного газу та інших видів вуглеводневої сировини. Цей спосіб є енерговитратним, що стимулює пошуки інших шляхів одержання  $H_2$ , зокрема з використанням відновлюваних джерел енергії, серед яких – світлова енергія Сонця, а також відновлюваної сировини. Важливе місце серед методів синтезу водню під дією світла займають фотокаталітичні процеси за участю напівпровідників [1, 2].

Аналіз відомих на сьогодні даних, що стосуються досліджень систем для фотокаталітичного перетворення енергії світла за участю напівпровідників, показує, що основними перепонами на шляху до їх практичного використання є притаманні таким фотокаталізаторам низька чутливість до квантів видимого діапазону та недостатньо ефективно просторове розділення фотогенерованих зарядів та продуктів-інтермедіатів. Остання обставина відіграє вирішальну роль в процесах фоторозкладу води з утворенням атомів водню та ОН-радикалів, здатних до ефективною зворотної рекомбінації, що обумовлює низьку ефективність таких процесів. У фотокаталітичних системах, що містять “молекули-жертви”, які взаємодіють з цими первинними реакційно-здатними частинками, квантові виходи процесів значно

вищі, тому основна кількість публікацій у цій галузі присвячена саме таким процесам.

Серед напівпровідникових фотокаталізаторів останнім часом значну увагу привертає графітоподібний нітрид вуглецю ( $g-C_3N_4$ ) – порівняно дешевий і легкодоступний шаруватий матеріал, що є чутливим до видимого світла, хімічно та фотохімічно стійким, і, завдяки “вдалому” розташуванню енергетичних зон, здатним ініціювати фотокаталітичні окисно-відновні перетворення субстратів різної природи [3-5]. Разом з тим, масивний (об’ємнокристалічний)  $g-C_3N_4$  не позбавлений ряду недоліків, серед яких низька питома площа та інертність поверхні, швидка рекомбінація та низька рухливість фотогенерованих зарядів, а також відносно невисокий потенціал валентної зони тощо [3, 5]. Для подолання цих недоліків використовують різноманітні способи модифікування масивного  $g-C_3N_4$ , а також одержують композитні матеріали на його основі [4]. Модифіковані зразки та композити, порівняно з вихідним  $g-C_3N_4$ , інтенсивніше поглинають видиме світло, процеси електрон-діркової рекомбінації в них значно сповільнені, завдяки чому вони значно активніші як фотокаталізатори, зокрема в реакції виділення  $H_2$  з водних розчинів електронодонорних субстратів.

Метою даної роботи є узагальнення результатів дослідження фотокаталітичного виділення молекулярного водню з водних розчинів

електронодонорних субстратів різної природи за участю модифікованого  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  та його нанокомпозитів з шаруватими ніобатами [6-8], які були одержані в ході виконання наукового проекту в рамках ЦКП наукових досліджень НАН України “Фундаментальні аспекти відновлювано-водневої енергетики і паливно-комірчаних технологій”.

**Графітоподібний нітрид вуглецю, модифікований термообробкою в розплаві  $\text{KCl}+\text{LiCl}$ .** У дифрактограмі об’ємного  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ , синтезованого прожарюванням меламіну протягом 4 год при температурі  $500^\circ\text{C}$  на повітрі (рис. 1а, крива 1), присутній рефлекс при  $2\theta = 27,6^\circ$ , що відповідає міжплощинній відстані між моношарами  $d_{002} = 0,323$  нм [9]. Це значення знаходиться у діапазоні, типовому для  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  – від  $0,319$  до  $0,326$  нм [10-13]. Рефлекс при  $2\theta = 13,1^\circ$  (індекс 100) відповідає періодичності ( $0,675$  нм) між гептазиновими фрагментами, що чергуються в межах одного моношару [11, 12]. На відміну від  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ , отриманого в інертній атмосфері [7], зразок, синтезований на повітрі, має досконалішу кристалічну структуру, про що свідчить відсутність т. зв. “дефектного” поглинання в спектрі з енергією менше  $E_g$  при  $450\text{-}550$  нм (рис. 1б, крива 1).

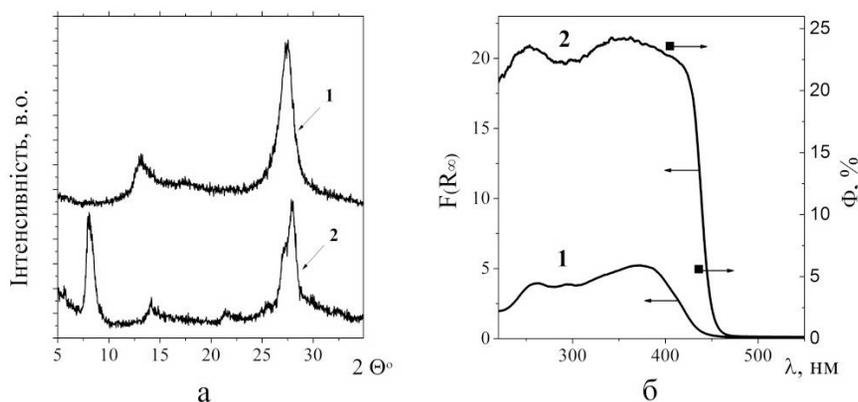
У дифрактограмі продукту, отриманого за методикою [14] прожарюванням  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  в розплаві суміші солей  $\text{KCl}$  та  $\text{LiCl}$  в атмосфері аргону при  $550^\circ\text{C}$  (далі,  $g\text{-C}_3\text{N}_4(\text{K})$ ), спостерігається деяке зменшення міжшарової відстані (від  $d_{002} = 0,323$  нм для  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  до  $d_{002} = 0,316$  нм у випадку  $g\text{-C}_3\text{N}_4(\text{K})$ ). Цей ефект може бути обумовленим підвищенням ступеня планарності шарів

$g\text{-C}_3\text{N}_4$ , яке призводить до зростання електронної взаємодії між р-системами сусідніх шарів і їх зближення [13, 15]. Рефлекс при  $2\theta = 8,1^\circ$  у рентгенограмі  $g\text{-C}_3\text{N}_4(\text{K})$  відповідає відстані між три-*s*-триазиновими блоками у моношарах  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ , що характеризуються певною періодичністю [14, 16, 17]. Ще одною причиною появи цього рефлексу може бути входження катіонів  $\text{K}^+$  з високим атомним розміром в міжшаровий простір нітриду вуглецю під час його термообробки [18].

В електронному спектрі  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  присутня широка смуга поглинання з краєм при  $440$  нм (рис. 1б, крива 1), у спектрі  $g\text{-C}_3\text{N}_4(\text{K})$  (крива 2) край цієї смуги зміщений у довгохвильову сторону до  $450$  нм. Ширина забороненої зони  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  та  $g\text{-C}_3\text{N}_4(\text{K})$  становить  $E_g = 2,82$  і  $E_g = 2,75$  еВ відповідно, що узгоджується з даними [19]. Довгохвильовий зсув краю смуги поглинання у спектрі  $g\text{-C}_3\text{N}_4(\text{K})$  може бути пов’язаний із збільшенням протяжності областей супряження в межах окремих шарів  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ , а також їх зближенням і посиленням взаємодії між сусідніми шарами [13, 15]. Як видно з рис. 1б, інтенсивність смуги поглинання  $g\text{-C}_3\text{N}_4(\text{K})$  значно вища, ніж  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ , що важливо при дослідженні властивостей  $g\text{-C}_3\text{N}_4(\text{K})$  як фотокаталізатора під дією видимого світла.

В ІЧ спектрах обох зразків нітриду вуглецю у діапазоні  $3000\text{-}3500$   $\text{cm}^{-1}$  присутня широка смуга, обумовлена валентними коливаннями ОН-груп адсорбованої води і залишкових  $\text{NH}_2$  ( $\text{NH}$ ) груп полігептазину. У спектрі  $g\text{-C}_3\text{N}_4(\text{K})$  з’являється смуга при  $2160$   $\text{cm}^{-1}$ , яка відноситься до

термінальних ціаногруп  $\text{Ca}\equiv\text{N}$ , що утворюються внаслідок втрати аміаку в ході термообробки вихідного  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ . У спектрі цього зразка присутня також характеристична смуга при  $810$   $\text{cm}^{-1}$ , яка є так званим “відбитком пальця” гетероциклів рядів триазину і гептазину і обумовлена деформаційними коливаннями  $\text{N}=\text{C}=\text{N}$  зв’язків у цих сполуках [20, 21]. Крім того, в ІЧ спектрах обох матеріалів



**Рис. 1.** Рентгенограми  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  (крива 1) і  $g\text{-C}_3\text{N}_4(\text{K})$  (2) (а). Спектри дифузного відбиття  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  (1) і  $g\text{-C}_3\text{N}_4(\text{K})$  (2) в координатах функції Кубелки-Мунка та залежність квантового виходу  $\text{H}_2$  від довжини хвилі опромінення (точки) (б)

спостерігається набір смуг при 1700-900  $\text{см}^{-1}$ , які характерні для три-*s*-триазинових похідних [21]. Зростання інтенсивності цих смуг у спектрі  $g\text{-C}_3\text{N}_4(\text{K})$  свідчить про збільшення площі супряженої гетероциклічної системи і вказує на більш впорядковану кристалічну структуру зразка.

При фотозбудженні  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  світлом з  $\lambda = 400$  нм він випромінює фотолюмінесценцію (ФЛ) в діапазоні 420-650 нм з максимумом при 460 нм (2,70 еВ) та спектральною шириною смуги 78 нм (0,43 еВ). Порівняно з  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ , інтенсивність ФЛ  $g\text{-C}_3\text{N}_4(\text{K})$  значно нижча, що свідчить про зменшення під час термооброби  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  кількості структурних дефектів, відповідальних за випромінювальну рекомбінацію фотогенерованих зарядів.

За даними растрової електронної мікроскопії (РЕМ)  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  має шарувату будову і складається з частинок розміром від 500 нм до декількох мікрон, що узгоджується з результатами рентгенофазового аналізу та відомими даними [17]. На відміну від  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ , на РЕМ-зображеннях  $g\text{-C}_3\text{N}_4(\text{K})$  були виявлені агломерати видовжених пластинок шириною 20-30 нм і довжиною 200-300 нм, аналогічно до [14]. Отже, додаткова термообробка  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  в розплаві солей  $\text{LiCl} + \text{KCl}$  призводить не тільки до зростання кристалічності вихідного матеріалу, але й до його наноструктурування.

За даними енергодисперсійного рентгенівського аналізу (ЕДРА), зразок  $g\text{-C}_3\text{N}_4(\text{K})$  містить близько 6 масових % калію, однак у ньому відсутні літій та хлор, що узгоджуються з результатами роботи [14], в якій встановлено, що *K* може входити в структуру нітриду вуглецю при термообробці  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  в розплаві солей і, на відміну від *Li* і *Cl*, не видаляється при відмиванні зразка водою.

Опромінення світлом видимого діапазону спектра ( $\lambda > 405$  нм) водних суспензій як  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ , так і  $g\text{-C}_3\text{N}_4(\text{K})$  в присутності співкаталізатора  $\text{Pd}/\text{SiO}_2$  та спиртів (метанолу чи етанолу) не призводить до утворення водню (табл. 1). Однак при використанні органічних кислот – мурашиної (МРК) і молочної (МЛК), як електронодонорів,  $\text{H}_2$  виділяється за участю обох фотокатализаторів, при цьому швидкість утворення водню за участю  $g\text{-C}_3\text{N}_4(\text{K})$  значно вища, ніж  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  (табл. 1).

Зростання фотокаталітичної активності  $g\text{-C}_3\text{N}_4(\text{K})$ , у порівнянні з  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ , може бути обумовлено рядом факторів: зсувом краю смуги поглинання  $g\text{-C}_3\text{N}_4(\text{K})$  у видимий діапазон спектра та збільшенням інтенсивності світлопоглинання (рис. 1б); підвищенням кристалічності зразка та зменшенням кількості дефектів, які можуть бути центрами рекомбінації фотогенерованих зарядів; наноструктуруванням зразка, що може призводити до ефективнішого трансферу фотогенерованих зарядів до активних центрів на його поверхні, на яких відбуваються перетворення молекул субстратів. Крім того, вбудовування *K* в структуру  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  під час його обробки в розплаві солей може призводити до зміщення потенціалу пласких зон в позитивну сторону та збільшення окислювальної здатності фотогенерованих дірок валентної зони [22], а також до покращеного розділення фотогенерованих зарядів, підвищення ефективності їх транспорту та пригнічення в такий спосіб електронно-діркової рекомбінації [22-24].

Швидкість утворення  $\text{H}_2$  за участю обох фотокатализаторів при використанні молочної кислоти значно вища, ніж в присутності мурашиної кислоти (табл. 1), що може бути обумовлено вищим відновним потенціалом МЛК

Таблиця 1.

Швидкість виділення водню за участю  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  та  $g\text{-C}_3\text{N}_4(\text{K})$  в системах з різними електронодонорними субстратами

Фото катализатор (ФК)	Електронодонорний субстрат	$V(\text{H}_2)$ , мкмоль/год×г
$g\text{-C}_3\text{N}_4$	Метанол (етанол)	0
	Мурашина кислота	9
	Молочна кислота	12
	Мурашина кислота + етанол	0
$g\text{-C}_3\text{N}_4(\text{K})$	Метанол (етанол)	0
	Мурашина кислота	80
	Молочна кислота	220
	Мурашина кислота + метанол	220
	Мурашина кислота + етанол	320
	Молочна кислота + етанол	600
	$\text{HCl} + \text{етанол}$	540

Умови:  $m(\text{ФК}) = 0,03$  г;  $m(\text{Pd}^0/\text{SiO}_2) = 0,01$  г,  $C$  (метанол/етанол) = 5 моль/л;  $C(\text{МРК}) = 3$  моль/л;  $C(\text{МЛК}) = 3$  моль/л;  $C(\text{HCl}) = 0,1$  моль/л;  $\lambda_{\text{опр}} > 405$  нм

(-0,340 В) [25] порівняно з МРК (-0.199 В) [26]. Додавання спирту до реакційної суміші, яка містить органічну кислоту, призводить до суттєвого збільшення швидкості фотокаталітичного виділення  $H_2$  за участю  $g-C_3N_4(K)$ , однак подібний ефект відсутній в системі на основі  $g-C_3N_4$  (табл. 1). Причина такої поведінки отриманих зразків нітриду вуглецю може полягати в необхідності їх попередньої активації кислотою. Єдина відмінність між даними зразками полягає в тому, що для кислотної активації  $g-C_3N_4$  потрібна його тривала обробка в концентрованих кислотах [4, 27], а у випадку  $g-C_3N_4(K)$  активація відбувається в ході фотокаталітичного процесу, можливо, внаслідок заміни йонів К в структурі кристалічного нітриду вуглецю на протон. Слід відмітити, що подібний ефект спостерігався в системах за участю зразків  $KNb_3O_8$ , які лише після часткової заміни калію на протон проявляли активність в реакції виділення водню з водних розчинів спиртів [6]. Дійсно, нами було встановлено, що додавання HCl до реакційної суміші, яка містить  $g-C_3N_4(K)$  та спирт, призводить до ефективного фотокаталітичного виділення водню при дії видимого світла (табл. 1).

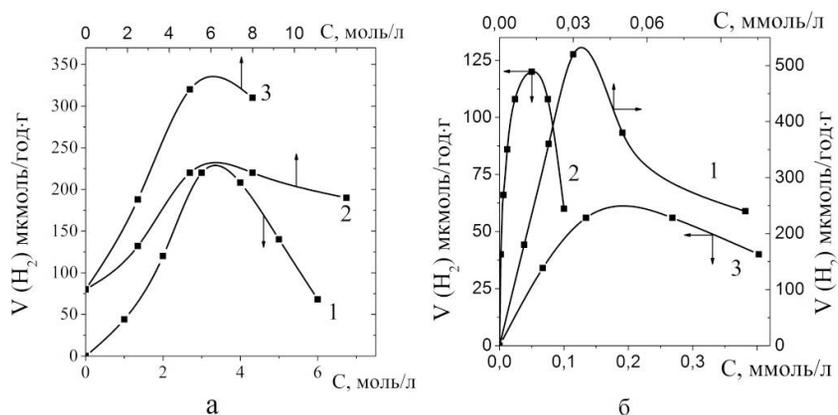
Залежність швидкості виділення  $H_2$  від вмісту кислоти має куполоподібний вигляд (рис. 2а, крива 1). Такий характер залежності може бути обумовлений тим, що при збільшенні концентрації кислоти від 0 до 3 моль/л зростає ефективність заміщення йонів калію на протони, однак при вищому вмісті кислоти вона витісняє з поверхні фотокаталізатора молекули іншого електронодонора – спирту, що призводить до нівелювання виявленого ефекту подвійного донора.

При дослідженні залежності ефективності виділення водню від вмісту  $g-C_3N_4(K)$  встановлено, що вона спочатку зростає, досягаючи максимуму при вмісті 0,02 г фотокаталізатора в реакційній суміші (10 мл), а далі практично не змінюється в дослідженому діапазоні його концентрацій. Вказані зміни обумовлені зростанням світлопоглинання при збільшенні

вмісту  $g-C_3N_4(K)$  та повним поглинанням ним світла при досягненні максимуму фотоактивності.

Залежність швидкості виділення  $H_2$  від концентрації спирту також має вигляд кривої з максимумом (рис. 2а, криві 2, 3). Зменшення активності при високому вмісті спирту може бути обумовлено витісненням молекул кислоти з поверхні фотокаталізатора і погіршенням процесу обміну катіонів калію на протони. Заміна метилового спирту на етиловий призводить до збільшення швидкості утворення  $H_2$  майже в 1,5 рази, що може бути пов'язано з кращими донорними властивостями  $C_2H_5OH$  порівняно з  $CH_3OH$  [28]. Найвища швидкість виділення водню в досліджених системах (600 мкмоль/годЧг) досягнута при використанні суміші молочної кислоти та етанолу (табл. 1).

Залежність швидкості утворення  $H_2$  від вмісту співкаталізатора (Pd) представлена на рис. 2б, крива 1. Як видно, швидкість фотопроцесу спочатку зростає, досягаючи максимуму при концентрації паладію  $3 \cdot 10^{-5}$  моль/л (0,085 % по відношенню до маси фотокаталізатора), а далі монотонно спадає. Падіння ефективності фотопроцесу при підвищенні вмісту паладію може бути обумовлено збільшенням розмірів наночастинок  $Pd^0$ , що призводить до погіршення електричного контакту між ними та фотокаталізатором, а також зменшення каталітичної активності частинок металу при збільшенні їх розмірів. Слід зазначити, що оптимальний вміст співкаталізатора в дослідженій системі є понад у 30 разів нижчим у порівнянні з іншими фотока-



**Рис. 2.** Залежність швидкості виділення водню за участю  $g-C_3N_4(K)$  від вмісту мурашиної кислоти крива 1), метанолу (2) і етанолу (3) (а) та вмісту співкаталізатора – йонів  $Pd^{2+}$  (1, 2) і  $Pd^0/SiO_2$  (3) в системах за участю  $g-C_3N_4(K)$  (1) і  $KNb_3O_8-g-C_3N_4$  (1 : 1 по масі) (2, 3) (б).

талітичними системами на основі кристалічного нітриду вуглецю [16-18, 29].

Для визначення стабільності функціонування фотокаталітичної системи опромінення зразка видимим світлом проводили 3 години протягом декількох днів, з подальшим його витриманням у темряві. Було встановлено, що після чотирьох ідентичних періодів опромінення системи швидкість виділення  $H_2$  майже не знижується, що свідчить про достатньо високу її стабільність.

Залежність квантового виходу утворення водню за участю  $g-C_3N_4(K)$  та двокомпонентного електронодонора (молочна кислота – етанол) від довжини хвилі опромінення представлена на рис. 1б (точки). Як видно, зміна квантового виходу відповідає зменшенню інтенсивності довгохвильового краю смуги поглинання зразка і становить 23,6 та 5,6 % при 405 та 435 нм відповідно. Отримані дані свідчать, що саме дія видимого світла на  $g-C_3N_4(K)$  призводить до утворення водню в досліджених системах. При цьому максимальний квантовий вихід виділення  $H_2$  досягається при опроміненні квантами світла з  $\lambda = 405$  нм та становить 23,6 %.

Отже модифікований графітоподібний нітрид вуглецю, отриманий прожарюванням вихідного  $g-C_3N_4$  в розплаві солей літію і калію, проявляє значно вищу активність під дією світла в реакції виділення водню з водних розчинів двокомпонентних електронодонорних субстратів – органічної кислоти та спирту, порівняно з вихідним препаратом нітриду вуглецю, що може бути пов'язано з кислотною активацією фотокаталізатора в ході процесу.

**Нанокompозити нітриду вуглецю з шаруватими ніобатами.** Для приготування нанокompозитів з шаруватими ніобатами був використаний  $g-C_3N_4$ , синтезований піролізом меламіну при 525 °C на повітрі. За даними рентгенівської дифрактометрії, електронної та ІЧ спектروفотометрії, одержані зразки нітриду вуглецю мають такі ж характеристики, як і вихідний  $g-C_3N_4$ , описаний вище при розгляді властивостей систем на основі нітриду вуглецю, модифікованого термічною обробкою в розплаві хлоридів калію і літію.

За даними елементного аналізу, синтезований  $g-C_3N_4$  містить 61 мас. % азоту, 38 мас. %

вуглецю і ~ 1 мас. % водню. За вмістом C і N отриманий матеріал близький до стехіометричного складу  $C_3N_4$  (61 мас.% N і 39 мас.% C). Присутній в зразку водень, швидше за все, входить до складу незначної кількості термінальних аміногруп в шарах  $g-C_3N_4$ .

У дифрактограмі ніобату калію, одержаного згідно [30] сплавленням  $Nb_2O_5$ ,  $K_2CO_3$  і KCl при 800 °C, спостерігається ряд рефлексів, характерних для кристалічного  $KNb_3O_8$  (ICDD №01-071-2182), що узгоджується з даними [30, 31]. Синтезований ніобат калію складається із стрижневидних кристалів довжиною 2-20 мікрон і поперечним розміром близько 0,2–1,0 мкм. За даними ЕДРА атомне співвідношення K : Nb : O в дослідженому зразку становить 1 : 3 : 8, що відповідає брутто-формулі  $KNb_3O_8$ .

У порівнянні з  $g-C_3N_4$ , довгохвильовий край фундаментального поглинання  $KNb_3O_8$  розташований в більш короткохвильовій частині спектра – близько 340 нм (рис. 3а, криві 1, 2), що відповідає ширині забороненої зони  $E_g = 3,65$  eV і добре узгоджується з даними [30]. В електронному спектрі композиту  $KNb_3O_8-g-C_3N_4$ , приготовленого механічним змішуванням вихідних компонентів [8], присутня смуга поглинання, довгохвильовий край якої частково захоплює видимий діапазон спектра (рис. 3а, крива 3). Як видно із РЕМ-мікрофотографій композиту (рис. 3б),  $KNb_3O_8$  (світлі стрижні) розподілений по поверхні  $g-C_3N_4$  (темні ділянки), що вказує на наявність прямого контакту між компонентами композиту.

Опромінення водних суспензій  $g-C_3N_4$  світлом видимого діапазону спектра ( $\lambda > 405$  нм) в присутності молочної кислоти і співкаталізатора  $Pd^0/SiO_2$  призводить до виділення  $H_2$  зі швидкістю 12 мкмоль/годЧг, що на порядок вище швидкості утворення  $H_2$  при використанні  $g-C_3N_4$ , отриманого прожарюванням меламіну в інертному середовищі [7]. З урахуванням наведених вище даних, підвищення фотокаталітичної активності нітриду вуглецю, синтезованого в присутності повітря, у порівнянні з  $g-C_3N_4$ , отриманим в інертній атмосфері, може бути обумовлено нижчим вмістом структурних дефектів в одержаному матеріалі, які є центрами рекомбінації фотогенерованих зарядів. При опроміненні видимим світлом водних розчинів молочної кислоти, які містять

дисперсії шаруватого ніобату калію, водень не утворюється, що пов'язано з відсутністю у нього смуг поглинання у цьому спектральному діапазоні (рис. 3а, крива 2). Опромінення ж реакційної суміші в присутності композиту  $\text{KNb}_3\text{O}_8\text{-g-C}_3\text{N}_4$  призводить, за таких же умов, до виділення  $\text{H}_2$ , швидкість якого майже в 5 разів вища, ніж в системі за участю індивідуального  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ . Прискорення фотореакції може бути обумовлено незворотнім розділенням фотогенерованих зарядів між компонентами композиту завдяки відповідному розташуванню їх енергетичних зон [7] (рис. 4а).

Швидкість утворення водню залежить від природи електронодонорного субстрату і збільшується в ряду кислот від аскорбінової до мурашиної і до молочної (табл. 2). Отримана

послідовність активності симбатна зміні редокс-потенціалів цих кислот, що становлять відповідно -0.066, -0.199 та -0,340 В [25, 26, 32]. Залежність швидкості виділення  $\text{H}_2$  від вмісту кислоти має екстремальний характер (табл. 2), що узгоджується з даними [33] і може бути пов'язано з тим, що при високій концентрації електронодатора молекули води витісняються з поверхні співкатализатора  $\text{Pd}^0/\text{SiO}_2$ , на якому відбувається відновлення  $\text{H}_2\text{O}$  до  $\text{H}_2$ . Можливо також, що на характер залежності швидкості утворення водню від концентрації кислоти впливає і зміна рН середовища.

Ефективність виділення водню залежить і від вмісту  $\text{KNb}_3\text{O}_8\text{-g-C}_3\text{N}_4$  в реакційній суміші. При підвищенні концентрації фотокатализатора швидкість фотопроцесу спочатку зростає, досягаючи максимуму при

вмісті 0,03 г композиту, і далі практично не змінюється. Такі зміни обумовлені зростанням світлопоглинання при збільшенні вмісту фотокатализатора, причому максимальна швидкість виділення  $\text{H}_2$  досягається при повному поглинанні світла композитом.

Співвідношення компонентів в композиті  $\text{KNb}_3\text{O}_8\text{-g-C}_3\text{N}_4$  також справляє істотний вплив на ефективність процесу утворення водню. При незмінній кількості  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ , зі збільшенням вмісту  $\text{KNb}_3\text{O}_8$  швидкість реакції спочатку різко зростає, досягаючи максимуму при  $0,75\text{-}1,5 \cdot 10^{-2}$  г  $\text{KNb}_3\text{O}_8$ , а далі зменшується (рис. 4б, крива 1). Зниження активності при високому вмісті ніобату калію не може бути обумовлене ефектами фільтрації і розсіювання світла, оскільки, як зазначалося вище, висока швидкість процесу зберігається сталою і при істотно більшій концентрації  $\text{KNb}_3\text{O}_8\text{-g-C}_3\text{N}_4$ . Зменшення швидкості при високо-

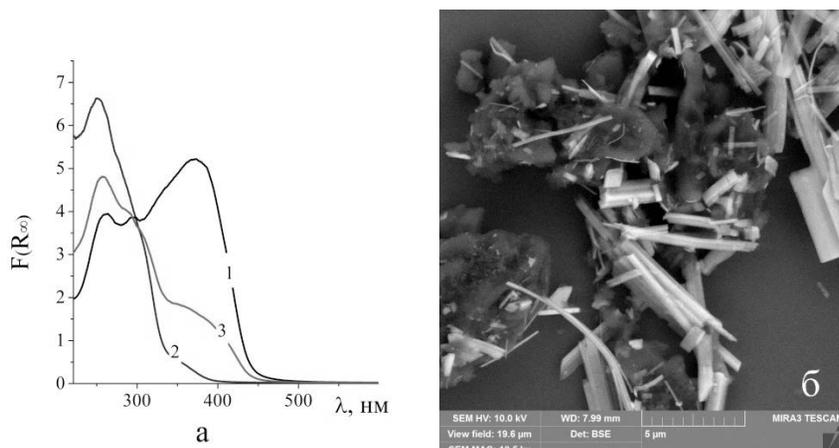


Рис. 3. Спектри дифузного відбиття  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  (1),  $\text{KNb}_3\text{O}_8$  (2) і композиту  $\text{KNb}_3\text{O}_8\text{-g-C}_3\text{N}_4$  (1 : 1 по масі) (3) в координатах функції Кубелки-Мунка (а). РЕМ мікрофотографія композиту  $\text{KNb}_3\text{O}_8\text{-g-C}_3\text{N}_4$  (1 : 1 по масі) (б)

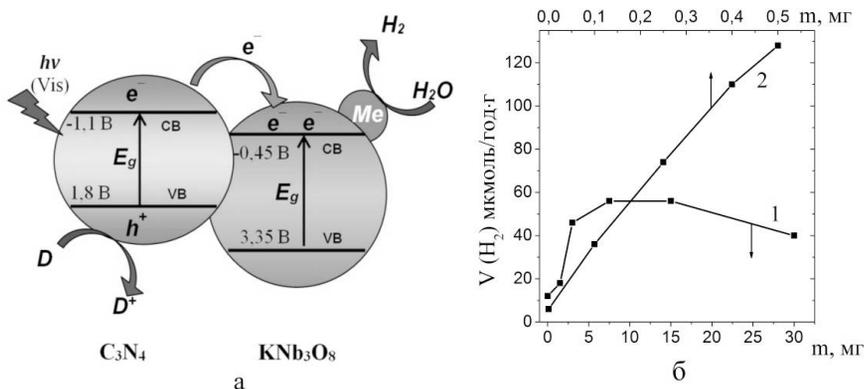


Рис. 4. Схема фотокаталітичного виділення  $\text{H}_2$  з водного розчину електронодонора (D) за участю композиту  $\text{KNb}_3\text{O}_8\text{-g-C}_3\text{N}_4$  та металічного співкатализатора (Me) (а). Залежність швидкості виділення  $\text{H}_2$  від маси  $\text{KNb}_3\text{O}_8$  (1) і  $\text{HNB}_3\text{O}_8$  (2) у складі композитів (б). Умови:  $m(\text{g-C}_3\text{N}_4) = 0,03$  г;  $C(\text{МЛК}) = 2$  моль/л;  $m(\text{Pd}^0/\text{SiO}_2) = 0,01$  г (б, крива 1);  $C(\text{Pd}^{2+}) = 5 \cdot 10^{-5}$  моль/л (б, крива 2);  $\lambda_{\text{опр.}} > 405$  нм.

му вмісті  $\text{KNb}_3\text{O}_8$ , скоріш за все, пов'язано з блокуванням поверхні нітриду вуглецю відносно товстим шаром ніобату, який створює бар'єр для перенесення фотогенерованих в  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  електронів до частинок співкатализатора.

З огляду на те, що використання як співкатализатора металевого паладію, який знаходиться на окремому носії ( $\text{SiO}_2$ ), не є оптимальним для перенесення фотогенерованих електронів на співкатализатор, де відбувається відновлення води до  $\text{H}_2$ , частинки  $\text{Pd}^0$  були також нанесені на поверхню композиту під час фотокаталітичного процесу при відновленні йонів  $\text{Pd}^{2+}$ , введених в реакційну суміш. Про утворення  $\text{Pd}^0$  свідчила поява забарвлення суспензії, обумовленого поглинанням світла наночастинками металу. Осадження наночастинок  $\text{Pd}^0$  на поверхні композиту було також підтверджено методами ЕДРА та електронної мікроскопії. За даними РЕМ (рис. 5а), паладій осаджується на поверхні композиту у вигляді окремих частинок нанометрового розміру (світлі точки).

Як видно з рис. 2б (крива 2), нанесення наночастинок  $\text{Pd}^0$  на поверхню композиту призводить до збільшення швидкості фотокаталітичного виділення водню, в порівнянні з системою, в якій використовувався співкатализатор  $\text{Pd}^0/\text{SiO}_2$  (рис. 2б, крива 3). За оптимальних умов максимальна швидкість процесу становить 120 мкмоль/год·г.

Залежності ефективності фотокаталітичного виділення  $\text{H}_2$  від вмісту досліджених співкатализаторів мають вигляд куполоподібних кривих (рис. 2б). Причиною падіння швидкості при

підвищенні вмісту  $\text{Pd}^0/\text{SiO}_2$  (рис. 2б, крива 3) може бути фільтрація світла наночастинками металу [6]. Звертає на себе увагу те, що при використанні  $\text{KNb}_3\text{O}_8\text{-g-C}_3\text{N}_4$ , який містить на поверхні частинки  $\text{Pd}^0$ , на відміну від системи за участю  $\text{Pd}^0/\text{SiO}_2$ , положення максимуму зсунуто в бік меншого вмісту металу (рис. 2б, крива 2). Падіння швидкості процесу при збільшенні концентрації паладію (права гілка кривої 2) не може бути пов'язано із світлофільтрацією, оскільки поглинання світла наночастинками  $\text{Pd}^0$ , при їх концентрації менше  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/л, незначне в діапазоні опромінення ( $\lambda > 405$  нм). Можливо, що причиною падіння ефективності процесу при збільшенні концентрації  $\text{Pd}^{2+}$  може бути обмежена кількість активних центрів на поверхні фотокаталізатора, на яких відбувається відновлення йонів металу, що обумовлює збільшення розміру утворених частинок  $\text{Pd}^0$  при підвищенні концентрації його йонів. Відомо, що збільшення розміру частинок металу вище певного критичного значення призводить до погіршення електричного контакту між металом і напівпровідником [34], що може і обумовлювати зменшення фотокаталітичної активності системи. Можливо також, що зниження ефективності процесу пов'язано з тим, що частинки металу великих розмірів каталітично менш активні.

Методом ЕДРА було встановлено, що на великих кристалах ніобату калію в композиті (рис. 5а, ділянка 2) частинки  $\text{Pd}^0$  практично відсутні, а осідають переважно на  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  (рис. 5а, ділянка 1). Причому на цих ділянках, крім вуглецю, азоту і паладію, присутні також К, Nb

Таблиця 2.  
Залежність швидкості ( $V_{\text{H}_2}$ ) виділення  $\text{H}_2$  за участю композиту  $\text{KNb}_3\text{O}_8\text{-g-C}_3\text{N}_4$  (1 : 1 по масі) з водних розчинів органічних кислот

Кислота	Концентрація к-ти, моль/л	$V_{\text{H}_2}$ , мкмоль/год×г
Аскорбінова	1,5	3
Мурашина	2,0	46
Молочна	0,5	29
Молочна	1,0	46
Молочна	2,0	56
Молочна	3,0	56
Молочна	6,0	38

Умови:  $m(\text{KNb}_3\text{O}_8\text{-g-C}_3\text{N}_4) = 0,03$  г;  $m(\text{Pd}^0/\text{SiO}_2) = 0,01$  г;  $\lambda_{\text{оп}} > 405$  нм

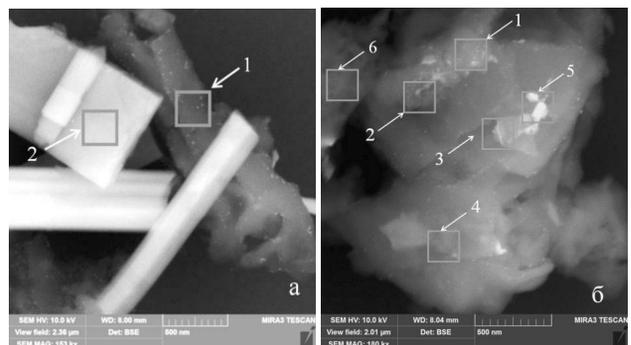


Рис. 5. РЕМ мікрофотографії композитів  $\text{KNb}_3\text{O}_8\text{-g-C}_3\text{N}_4$  (а) і  $\text{HNb}_3\text{O}_8\text{-g-C}_3\text{N}_4$  (б) після осадження частинок паладію

і О. Отже, частинки Pd<sup>0</sup> осідають не безпосередньо на поверхню g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, а на тонкі шари ніобату, що контактують з нітридом вуглецю. Одержані результати, з урахуванням даних [4, 30], дозволили побудувати енергетичну діаграму (рис. 4а), згідно з якою фотогенеровані в g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> електрони переносяться на ніобат і відновлюють субстрати, зокрема йони паладію до металу. Таким чином, активну участь в фотопроцесі бере не весь KNb<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, а лише частина розшарованого ніобату, який міститься на поверхні g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, що підтверджує висловлене вище припущення про обмежену кількість активних центрів на поверхні композиту. Відзначимо, що формування тонких шарів KNb<sub>3</sub>O<sub>8</sub> може відбуватись вже на стадії синтезу [7].

Підтвердження запропонованого трактування отримано при використанні нанокompозитного фотокаталізатора, що формується при додаванні до суспензії g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> колоїду розшарованого ніобату HNb<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, синтезованого з KNb<sub>3</sub>O<sub>8</sub> шляхом заміни в ньому калію на протон, з подальшою ексfolіацією отриманого продукту пропіламіном [8, 35]. Методом РЕМ було встановлено, що в колоїді розшарованого ніобату присутні як його тонкі напівпрозорі платівки, так і фракція щільніших кристалів, латеральний розмір яких становить 50-300 нм, що істотно менше, ніж у вихідному ніобаті (рис. 3б). Слід було очікувати, що після додавання розшарованого HNb<sub>3</sub>O<sub>8</sub> до суспензії g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> і опромінення реакційної суміші видимим світлом у присутності йонів паладію буде відбуватися утворення частинок Pd<sup>0</sup> внаслідок перенесення фотогенерованих в g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> електронів на платівки ніобату, з подальшим відновленням йонів Pd<sup>2+</sup> на їх поверхні. Дійсно, як було встановлено методом ЕДРА, частинки Pd<sup>0</sup> осідають тільки в місцях, де одночасно присутні g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> і частинки ніобату (рис. 5б, ділянки 1-5). У тих же місцях на поверхні g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, де шари ніобату відсутні, частинки металевого паладію не утворюються (ділянка б). Дослідження фотокаталітичних властивостей систем на основі g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, розшарованого ніобату і наночастинок паладію показало, що в цьому випадку також спостерігається збільшення швидкості виділення водню, у порівнянні з активністю індивідуального g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Так, в при-

сутності лише 0,5 мг розшарованого ніобату (рис. 4б, крива 2) водень виділяється з такою ж ефективністю, як і в системі, що містить 15 мг масивного ніобату (рис. 2б, максимум на кривій 2). Сприятливий вплив розшарованого ніобату в складі композиту HNb<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> на швидкість фотокаталітичного виділення H<sub>2</sub> може бути обумовлений його кращим контактом з поверхнею g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> і, як наслідок, більш ефективним розділенням фотогенерованих зарядів і перенесенням електронів до металевих частинок співкаталізатора. Подальше збільшення вмісту розшарованого ніобату в реакційній суміші обмежено його невисокою концентрацією в отриманому колоїдному розчині.

Отже графітоподібний нітрид вуглецю, отриманий піролізом меламіну на повітрі, в присутності паладієвого співкаталізатора проявляє вищу фотокаталітичну активність в реакції виділення водню з водних розчинів електронодонорів в порівнянні з g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, синтезованим піролізом в інертному середовищі. Ефективність виділення водню за участю композитного фотокаталізатора KNb<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> істотно вища, ніж при використанні індивідуального g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, що може бути обумовлено кращим розділенням фотогенерованих зарядів між компонентами композиту і пригніченням небажаного процесу електронно-діркової рекомбінації. Висока активність композитних фотокаталізаторів обумовлена наявністю в їх складі тонких шарів ніобату, які забезпечують формування тісного контакту між компонентами композиту, що сприяє міжфазним електронним переносам фотогенерованих зарядів.

Підбиваючи підсумки одержаних в даній роботі результатів та відомості з літературних джерел, що стосуються дослідження фотокаталітичних систем на основі графітоподібного нітриду вуглецю для одержання молекулярного водню, варто ще раз відзначити великий потенціал цього напівпровідникового матеріалу в галузі штучного фотосинтезу та перетворення сонячної енергії. Графітоподібний нітрид вуглець поєднує в собі унікальну низку якостей, які наближають його до "ідеального" напівпровідника для фотохімічного розкладу води. Зокрема, він достатньо інтенсивно поглинає світло,

є чутливим до дії квантів видимого спектрального діапазону, винятково стійким до фотоокорозії як в окислювальних, так і в відновлювальних процесах, характеризується вдалим розташуванням потенціалів зони провідності і валентної зони, що дозволяє реалізувати одночасно відновлення води до  $H_2$  і її окиснення до  $O_2$  за участю одного фотокаталізатора. Цей матеріал відносно дешевий, легко одержується з широкодоступних реагентів і не містить токсичних елементів.

Розглядаючи перспективи подальших досліджень фотокаталітичних систем для одержання водню на основі графітоподібного нітриду вуглецю, можна очікувати, що суттєвого прогресу в підвищенні ефективності таких систем буде досягнуто при використанні його розширених наночастинок нанометрової товщини і, особливо, моношарового нітриду вуглецю, у випадку якого виявлений ефект спрямованого руху носіїв заряду вздовж базальної площини, що завдяки вищій рухомості електрона порівняно з діркою дозволяє різко збільшити ефективність первинного розділення фотогенерованих зарядів і запобігти їх рекомбінації. По аналогії з графеном, можна очікувати концентрацію зусиль на розробленні систем, в яких нано-/моношаровий нітрид вуглецю виконуватиме роль планарної основи, яка забезпечує електронний контакт між осадженими на його поверхні наночастинами інших напівпровідників, сенсibilізаторів і співкаталізаторів, об'єднуючи їх в один композитний фотокаталізатор. Модифікування графітоподібного нітриду вуглецю, а саме впровадження в міжшаровий простір різних домішок, також може бути ефективним засобом впливу на електронні властивості матеріалу, а створення в його об'ємі електричних полів може забезпечити спрямований рух і розділення фотогенерованих носіїв заряду. Можливо, саме зазначені підходи до одержання фотокаталізаторів на основі графітоподібного нітриду вуглецю, які є наслідком шаруватої будови цього напівпровідника, і стануть тими проривними напрямками, які відкриють шляхи до створення високоефективних фотокаталізаторів одержання "сонячного" водню за рахунок перетворення відновлюваної сировини і повного розкладу чистої води.

## REFERENCES

### [СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ]

1. Крюков А.И., Строюк А.Л., Кучмий С.Я., Походенко В.Д. Нанопотокатализ. К.: Академперіодика, 2013. 618 с.
2. Stroyuk O.L., Kuchmiy S.Ya. Semiconductor-based photocatalytic systems for solar-light-driven water splitting and hydrogen evolution: fundamentals, state-of-the-art and perspectives. In: Photocatalysis: fundamentals, applications and prospects / Ed. by Margaret Howard. New York: Nova Science Publishers, Inc., 2015; 31-84.
3. Wen J., Xie J., Chen X., Li X. A review on g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-based photocatalysts. Appl. Surf. Sci. 2017; 391: 72-123.
4. Строюк А.Л., Раевская А.Е., Кучмий С.Я. Фотокаталитическое получение водорода под действием видимого света в системах на основе графитоподобного нитрида углерода. Теорет. и эксперим. химия. 2018; 54: 3-32.
5. Ong W.-J., Tan L.-L., Ng Y.H. and et. al. Graphitic carbon nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)-based photocatalysts for artificial photosynthesis and environmental remediation: are we a step closer to achieving sustainability? Chem. Rev. 2016; 116: 7159-7329.
6. Швалагин В.В., Гродзюк Г.Я., Коржак Г.В. и др. Фотокаталитические свойства слоистого K<sub>3</sub>H<sub>3</sub>Nb<sub>10,8</sub>O<sub>30</sub> в реакции выделения молекулярного водорода из водных растворов спиртов. Теорет. и эксперим. химия. 2017; 53: 94-99.
7. Grodziuk G.Ya., Shcherban N.D., Shvalagin V.V. and et. al. Photocatalytic activity of nanostructured composites based on layered niobates and C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> in the hydrogen evolution reaction from electron donor solutions under visible light. Int. J. Hydrogen Energy. 2017; 42: 24108-24116.
8. Гродзюк Г.Я., Швалагин В.В., Андрюшина Н.С. и др. Нанокompозиты нитрида углерода со слоистыми ниобатами – фотокатализаторы выделения водорода из водных растворов органических кислот под действием видимого света. Теорет. и эксперим. химия. 2018; 54: 90-97.
9. Cheng N., Jiang P., Liu Q. and et. al. Graphitic carbon nitride nanosheets: one-step, high-yield synthesis and application for Cu<sup>2+</sup> detection, Analyst. 2014; 139: 5065-5068.
10. Sett A., Das D., Banerjee D. and et. al. 1D-2D hybrids as efficient optoelectronic materials: a study on graphitic carbon nitride nanosheets wrapped with zinc oxide rods, Dalton Trans. 2018; 47: 4501-4507.
11. Yang F., Kuznetsov V., Lublow M. and et. al. Solar hydrogen evolution using metal-free photocatalytic polymeric carbon nitride/CuInS<sub>2</sub> composites as photocathodes. J. Mater. Chem. A. 2013; 1: 6407-6415.
12. Zhao H., Yu H., Quan X. and et. al. Fabrication of atomic single layer graphitic-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and its high performance of photocatalytic disinfection under visible light irradiation, Appl. Catal. B. 2014; 152-153: 46-50.
13. Fan X., Xing Z., Shu Z. and et. al. Improved photocatalytic activity of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> derived from cyanamide-urea solution. RSC Adv. 2015; 5: 8323-8328.
14. Lin L., Ou H., Zhang Y. and et. al. Tri-s-triazine-based crystalline graphitic carbon nitrides for highly efficient hydrogen evolution photocatalysis. ACS Catal. 2016; 6: 3921-3931.
15. Yan S.C., Li Z.S., Zou Z.G. Photodegradation performance of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> fabricated by directly heating melamine. Langmuir. 2009; 25: 10397-10401.

16. Ou H., Lin L., Zheng Y. and et. al. Tri-s-triazine-based crystalline carbon nitride nanosheets for an improved hydrogen evolution. *Adv. Mater.* 2017; 29: 1700008.
17. Lin L., Ren W., Wang C. and et. al. Crystalline carbon nitride semiconductors prepared at different temperatures for photocatalytic hydrogen production, *Appl. Catal. B.* 2018; 231: 234-241.
18. Zhang G., Lin L., Li G. and et. al. Ionothermal synthesis of triazine-heptazine based Co-frameworks with apparent quantum yields of 60 % at 420 nm for solar hydrogen production from "Sea water". *Angew. Chem.* 2018; 57: 9372-9376.
19. Zhang G., Zhang J., Zhang M. and et. al. Polycondensation of thiourea into carbon nitride semiconductors as visible light photocatalysts. *J. Mater. Chem.* 2012; 22: 8083-8091.
20. Hong Z., Shen B., Chen Y. and et. al. Enhancement of photocatalytic H<sub>2</sub> evolution over nitrogen-deficient graphitic carbon nitride. *J. Mater. Chem. A.* 2013; 1: 11754-11761.
21. Kumar S., Surendar T., Kumar B. and et. al. Synthesis of highly efficient and recyclable visible light responsive mesoporous g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> photocatalyst via facile template-free sonochemical route. *RSC Adv.* 2014; 4: 8132-8137.
22. Xiong T., Cen W., Zhang Y. and et. al. Bridging the g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> interlayers for enhanced photocatalysis. *ACS Catal.* 2016; 6: 2462-2472.
23. Gao H., Yan S., Wang J. and et. al. Towards efficient solar hydrogen production by intercalated carbon nitride photocatalyst. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013; 15: 18077-18084.
24. Wu M., Yan J.-M., Tang X. and et. al. Synthesis of potassium-modified graphitic carbon nitride with high photocatalytic activity for hydrogen evolution. *ChemSusChem.* 2014; 7: 2654 - 2658.
25. Kienzler B., Swanson J.S. *Microbial effects in the context of past German Safety Cases.* KIT Scientific Reports; 7744. Karlsruhe: KIT Scientific Publishing; 2017.
26. Lide D.R., *CRC Handbook of chemistry and physics, 84th ed.*, CRC Press LLC, 2004.
27. Raevskaya A., Panasiuk V., Korzhak G. and et. al. Photocatalytic H<sub>2</sub> production from aqueous solutions of hydrazine and its derivatives in the presence of nitric-acid-activated graphitic carbon nitride. *Catalysis Today.* 2017; 284: 229-235.
28. Wang D., Liu J., Wu Z. and et. al. Electrooxidation of methanol, ethanol and 1-propanol on Pd electrode in alkaline medium. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2009; 4: 1672 - 1678.
29. Zhang G., Li G., Lan Z.-A. and et. al. Optimizing optical absorption, exciton dissociation, and charge transfer of a polymeric carbon nitride with ultrahigh solar hydrogen production activity. *Angew. Chem.* 2017; 129: 13630 - 13634.
30. Liu X., Que W., Kong L. B. *Alloys Compd.* Hydrothermal synthesis of bamboo-shaped nanosheet KNb<sub>3</sub>O<sub>8</sub> with enhanced photocatalytic activity 2015; 627: 117-122.
31. Швалагин В.В., Гродзюк Г.Я., Андрюшина Н.С. и др. Фотокаталитическая активность слоистых KNb<sub>3</sub>O<sub>8</sub> и K<sub>3</sub>H<sub>3</sub>Nb<sub>10</sub>,8O<sub>30</sub> в газофазной деструкции метанола. *Теорет. и эксперим. химия.* 2016; 52: 337-341.
32. Borsook H., Keighley G. *Proc. N. A. S.* 1933; 19: 875-878.
33. Korzhak A.V., Ermokhina N.I., Stroyuk A.L. and et al. Photocatalytic hydrogen evolution over mesoporous TiO<sub>2</sub>/metal nanocomposites. *J. Photochem. Photobiol. A.* 2008; 198: 126-134.
34. Кулак А.И. *Электрохимия полупроводниковых гетероструктур.* Минск: Университетское, 1986.
35. Bizeto M.A., Shiguihara A.L., Constantino V.R. Layered niobate nanosheets: building blocks for advanced materials assembly. *J. Mater. Chem.* 2009; 19: 2512-2525.

## PHOTO CATALYTIC HYDROGEN PRODUCTION FROM AQUEOUS SOLUTIONS OF ORGANIC SUBSTRATES UNDER VISIBLE LIGHT FROM GRAPHITE LIKE CARBON NITRIDE AND ITS COMPOSITES WITH LAYERED NIOBATES

Shavalgin V.V., Grodziuk G.Ya., Korzhak G.V., Stroiuk O.L., Kuchmiy S.Ya.  
Швалагин В.В., Гродзюк Г.Я., Коржак Г.В., Стройук О.Л., Кучмій С.Я.

The purpose of the work is to summarize the results of the studies of new photocatalytic systems based on graphitic carbon nitride and its nanocomposites for the evolution of hydrogen from aqueous solutions of renewable organic substrates under the action of visible light. It was shown that the material obtained by the calcination of original g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> in a melted mixture of lithium and potassium salts exhibits significantly higher photocatalytic activity in the H<sub>2</sub> evolution from aqueous solutions of two-component electron-donor substrates – an organic acid and an alcohol. Under optimal conditions, the quantum yield of H<sub>2</sub> evolution is 23.6%. Nanocomposite photocatalysts based on laminated niobates and g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> have been obtained for the first time, exhibiting significantly higher activity in the process of H<sub>2</sub> evolution from aqueous solutions of organic acids than the individual g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. In the course of research, methods of X-ray diffraction, spectrophotometry in UV, visible and IR spectral bands, scanning electron microscopy, energy-dispersive X-ray spectroscopy, chemical and chromatographic analysis, etc. were used.

# ПЛАЗМО-ПАРО-КИСНЕВА ГАЗИФІКАЦІЯ ДОННИХ МУЛІВ ТА ІНШИХ НЕБЕЗПЕЧНИХ ВІДХОДІВ

Жовтянський В.А.

Інститут газу НАН України, м. Київ, 03113, вул. Дегтярівська, 39, zhovt@ukr.net

З методами відновлювано-водневої енергетики та паливно-комірчаних технологій дещо несподіваним чином пов'язані технології переробки небезпечних відходів. Справа в тому, що на сьогодні практично є забороненими популярні колись методи спалювання будь-яких відходів, небезпечних – зокрема. Справа в тому, що в такому випадку локальні забруднення земної поверхні перетворюються в забруднення токсичними речовинами атмосферного повітря, які можуть охоплювати значні території. Тому серед вогневих методів нині найбільш поширеними є високотемпературні, для яких характерною є газифікація вуглецевмісних відходів з утворенням водню в продуктах газифікації. А що вода або водяна пара є одним з найбільш чистих реагентів у процесах газифікації, то вона теж є одним з джерел утворення водневої компоненти.

Крім того, для гарантованого підтримання процесу газифікації в пропонувані технологіях застосовуються пароводяні плазмотрони, потужність яких може перевищувати сотню кВт. Найбільш доцільно використовувати для їхнього живлення електричну енергію, яка виробляється у процесі переробки відходів за рахунок спалювання частини продуктів газифікації в газодизельних електростанціях чи з використанням парових турбін. Оскільки ККД таких технологій генерування електричної енергії на сьогодні не перевищує 30%, то перспективним є використання для потреб енергетичного самозабезпечення таких установок паливних елементів, які мають істотно вищий ККД, ніж згадані вище джерела електричної енергії.

## Відходи як приклад відкладених цивілізаційних проблем

В Україні зосереджені величезні кількості відходів, які можуть бути віднесені, принаймні, до некондиційних палив, однак містять такі небезпечні компоненти, як хлор (або фтор), важкі метали і радіоактивні забруднення. За характером походження і масштабами екологічної небезпеки значну частину їх можна віднести до відкладених цивілізаційних проблем, властивих переважно нашій країні. Годі й думати, що їх хтось вирішить за державу Україна.

**Хлорвмісні відходи.** Як їх невичерпний приклад можна вказати, в першу чергу, на заборонені до застосування хімічні засоби захисту рослин, відходи гексахлорбензолу в зоні консервації Домбровського кар'єру (м. Калуш, Івано-Франківська область), медичні відходи (з огляду на значний вміст в них поліхлорвінілових виробів), так звані поліхлоровані дифеніли (входять до складу синтетичних масел для трансформаторів і конденсаторів) і навіть звичайні несортвані тверді побутові відходи (ТПВ). Останнє зумовлене великою популярністю поліхлорвінілових виробів в будівельній сфері, а отже – можливістю утворення при вогневій переробці ТПВ таких токсинів в газовій фазі, як діоксини та фурані. Останні активно утворюються при спалюванні хлорвмісних відходів у звичайних температурних режимах горіння. Ці токсини відносяться до найбільш небезпечних; їх максимально допустимий викид в атмосферу в очищених продуктах згоряння не повинен перевищувати  $10^{-10}$  г/м<sup>3</sup> [1].

**Донні мули.** Величезною кількістю в Україні характеризується ще один вид небезпеч-

них відходів – донні мули, забруднені важкими металами. Джерелом походження останніх стали стоки гальванічних і радіотехнічних виробництв, які без належного очищення скидалися в міську каналізацію в 70-80-х рр. Наприклад, тільки на Бортницькій станції аерації (БСА) м. Києва таких відходів накопичено близько 9 млн. т. Вони знаходяться на мулових полях, огорожених дамбами, сумарна площа яких становить 272 га. Зараз заповнені вони в три рази більше допустимої норми; висота земляних дамб нині складає близько 10 м. Очевидним є дуже високий ризик для навколишнього середовища, включаючи забруднення основної водної артерії України – Дніпра, в разі прориву цих дамб. З початку складування (в 1973 р) мулів БСА вміст цинку зріс у 2400 разів, хрому – 3500, марганцю – 4000, свинцю – 7000 разів. Разом з тим, хімічний склад осадів стічних вод свідчить, що вони мають високий вміст вуглецю. Дійсно, суха речовина сирих опадів має наступний склад (% маси сухої речовини осаду): 35,4-87,8 С; 4,5-8,7 Н; 0,2-2,7 S; 1,8-8,0 N; 7,6-35,4 O; суха речовина активного мулу містить, %: 44,0-75,8 С; 5,0-8,2 Н; 0,9-2,7 S; 3,3-9,8 N; 12,5-43,2 O [2].

**Радіоактивні відходи.** Вони нагадали про себе громадськості в поточному році великою пожежею в Чорнобильській зоні [3]. Тоді ж появилось роз'яснення, що Рудий ліс, відомий ще з аварії на АЕС, вже фізично відсутній: він спляний та засипаний землею. Проте, це слабка втіха, тому що в процесі гниття деревини радіоактивні частинки неминуче потраплять в ґрунтові води.

Основна ідея переробки таких відходів полягає в тому, щоб мінімізувати об'єм власне радіоактивної компоненти та зафіксувати її в розплаві золи в процесі газифікації, а вуглецевісну складову відходів максимально використувати для енергетичних потреб [4].

### **Технологічна лінія для переробки небезпечних відходів**

**Хлорвмісні відходи.** У 2007 р Кабінет Міністрів України виділив кошти Національній академії наук України на реалізацію технології переробки небезпечних відходів згідно з публікацією [5] “під ім'я” Президента НАН України Б.Є. Патона. Фізично така високотехнологічна

розробка була виконана в тому ж році [6, 7]. Однак її доопрацювання вимагало ще багатьох років в умовах перманентного недофінансування академічних інститутів [8, 9]. Звичайно, така складна і ризикована технологія не могла фінансуватися бізнесом, як це відбувається і в країнах Заходу. На нинішньому етапі одна з основних задач наукового колективу – наблизити розробку за показниками енергетичної ефективності до рівня, максимально прийняттого для їхньої комерціалізації при дотриманні екологічних стандартів.

Строго кажучи, до небезпечних хлорвмісних відходів відповідно до Директиви 2000/76 / ЕС відносяться будь-які відходи, які мають в своєму складі більше 1% мас. галогеновмісних органічних речовин в перерахунку на хлориди [1]. Відповідно до цієї ж Директиви при спалюванні таких відходів температура повинна підтримуватися на рівні 1100 ° С, причому кожен локальний об'єм одержуваних при переробці газів повинен витримуватися при цій температурі протягом  $\geq 2$  с. У багатьох країнах, як і в Україні, де рівень хлору в ТПВ заздалегідь невідомий, строго кажучи, інші технології крім тих, що задовольняють вищевказаним вимогам Директиви 2000/76 / ЕС, взагалі не повинні застосовуватися.

Вимоги Директиви безпосередньо пов'язані також з технологіями утилізації медичних відходів – принаймні в тих країнах, де медичні матеріали все ще містять хлоровані компоненти.

При виконанні зазначених вище вимог Директиви токсини, що утворилися в початкових стадіях процесу газифікації, повністю розкладаються, а хлор на виході з реактора присутній в сполуці HCl. Потім здійснюється швидке охолодження продуктів газифікації, щоб уникнути повторного утворення токсинів в їхньому складі. Особливо небезпечною з цієї точки зору є область температур 200-650 ° С з піковими показниками при температурі близько 300 ° С [10]. Процес охолодження завершується пропусканням цих продуктів через вапняне молоко або розчин соди, в яких компонента HCl легко утворює безпечні солі.

Установка для переробки хлорвмісних медичних відходів, яка створювалася спільно Інститутом електрозварювання ім. Є.О. Патона НАН України та Інститутом газу НАН України на території останнього, з самого початку

проектувалася відповідно до вимог Директиви 2000/76 / ЕС. Вона виконана у варіанті газифікатора з використанням паро-плазмового дуття [6]. Її технологічна схема показана на рис. 1, а загальний вигляд паро-плазмового факела потужністю 160 кВт, що вводиться в реактор – на рис. 2 (тут – в режимі випробувань поза реактором).

Значну частину установки крім власне високотемпературного реактора складають допоміжні системи – особливо важливою серед них є система очищення відведених продуктивних газів. Основні з них утворюються відповідно до реакції



записаної у варіанті газифікації целюлози – типового компонента медичних відходів (вона ж характерна для радіоактивно забрудненої деревини). Суміш одержуваних компонентів –  $H_2$  і  $CO$  – відома як синтез-газ. Він є цінним хімічним продуктом, у роки 2-ї світової війни масово використовувався для виробництва синтетичних моторних палив в Німеччині, а в пропонуваніх технологіях зазвичай спалюється в газодизельних електростанціях або використовується в парових турбінах. Отримана електроенергія витрачається для власних енергетичних потреб, а при достатній ефективності процесу переробки – для поставок також зовнішнім споживачам, сприяючи комерціалізації технологій.

Установка, враховуючи її специфіку (небезпечні відходи, горючі і отруйні гази), вимагає чіткої координації функціонування всіх її вузлів, що забезпечується системою автоматизації та комп'ютеризації (не відображено на рисунку).

Випробування установки підтвердили високу якість синтез-газу, одержуваного на її виході (див. табл.1) [11]. У зв'язку з цим були виконані також випробування роботи електростанції потужністю 300 кВт (з приводом від бензинового двигуна внутрішнього згоряння, переведеного на природний газ) на синтез-газі. При цьому зафіксована стійка робота плазмотрона від електростанції у всьому діапазоні робочих параметрів. Це важливий

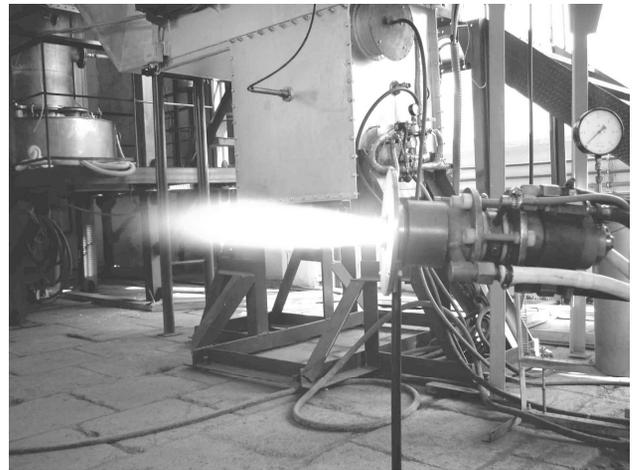


Рис. 2. Пароводяний плазмотрон потужністю 160 кВт у процесі налагодження

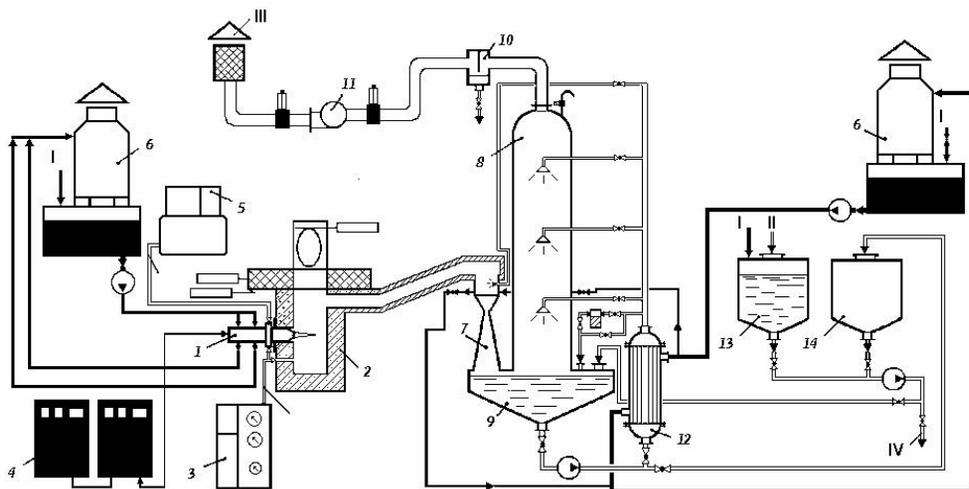


Рис. 1. Технологічна схема плазмово-парової установки: 1 – плазмотрон; 2 – реактор плазмово-паровий; 3 – парогенератор; 4 – послідовно з'єднані джерела живлення "Плазма-2"; 5 – компресор; 6 – градирня; 7 – скруббер Вентури; 8 – система загартування газів; 9 – підскруберна ємність; 10 – фільтр-краплеуловлювач; 11 – вентилятор (димотяг); 12 – теплообмінник; 13 – бак содової розчину; 14 – бак з шламом; I – подача води, II – сода, III – синтез-газ, IV – на утилізацію

Склад газової суміші, отриманої з медичних відходів

Компоненти	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	H <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	iC <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	nC <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	H <sub>2</sub> O
%, об.	49,89	1,99	35,25	2,52	3,37	3,92	0,13	0,13	0,45	0,20	0,23	1,92

результат, отриманий всупереч скепсису багатьох представників класичної теплотехніки. Він визначив пошуки в подальшому найбільш енергетично ефективних режимів переробки відходів.

Пропонована технологія дозволяє також переробляти прострочені пестициди та інші отрутохімікати. З морфологічних міркувань їх найкраще підмішувати в процесі переробки до звичайних ТПВ. Оскільки зараз вартість переробки таких небезпечних відходів за кордоном становить 500-600 Євро/т, то окупність вітчизняної технології складе два-три роки.

**Особливості екологічно безпечної переробки донних мулів.** Здатність плазмового струменя піддати деструкції донні мули з самого початку не викликала сумнівів. Адже температура її ядра на виході плазмотрона складає тисячі градусів і з точки зору енергетичної – це не проблема. Уже перші експерименти дозволили встановити так звану брутто-формулу донних мулів CH<sub>2,5</sub>O<sub>0,5</sub> і особливості їхньої газифікації [12].

Інша справа – її економічна частина. Дійсно, донні мули, якщо розглядати їх як некондиційне паливо, характеризуються дуже високою зольністю (зазвичай на рівні 55%), що саме по собі не може не насторожувати з точки зору очікуваної ефективності процесу. Однак ця складова проблеми багаторазово множить значним вмістом важких металів (які є небезпечними токсинами) в їх складі, про що вже згадувалося вище.

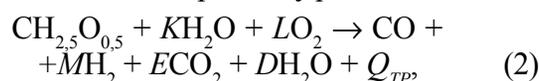
В останні десятиліття загальноновизнаним стало технологічне рішення, яке передбачає так звану вітрифікацію зольного залишку після термічної переробки донних мулів [13]. Вона включає рідке шлаковидалення в процесі термічної переробки відходів. Важкі метали залишаються інкорпорованими в лавоподібній масі цього розплаву та після його охолодження втрачають властивість вилугуватися в навколишнє середовище. Отримані гранули перестають бути екологічно небезпечними і можуть використовуватися, наприклад, для

відсіпання доріг. Для процесу вітрифікації потрібен рівень температур понад 1400 °С.

Узагалі кажучи, в західній науковій літературі представлені цілі пласти публікацій з переробки донних мулів, починаючи з 70-х рр. минулого століття, коли почалася наукова розробка цієї проблеми. Загальний підхід до їх та інших відходів переробки на Заході полягає в реалізації принципу “Waste-to-Energy” (“відходи – в енергію”). Оскільки згадані вище оптимальні рівні температури переробки відходів (≥1100 °С для хлорвмісних і ≥1400 °С для донних мулів) є також оптимальними для проведення процесів газифікації твердих палив [14], то логіка розвитку технологій переробки небезпечних відходів полягає в тому, щоб, з одного боку, здійснювати її в режимах, наближених до газифікації, а з іншого – організувати цей процес таким чином, щоб небезпечні складові відходів перевести в стан, в якому вони є нейтральними по відношенню до навколишнього середовища. Якщо дотримуватися також уже згаданого принципу “відходи – в енергію”, отримуючи, наприклад, надлишкову по відношенню до власних потреб електричну енергію, то процес може стати комерційно привабливим.

### Термодинаміка процесу газифікації зі застосуванням плазмових технологій

Для оптимізації енергетичної ефективності процесу газифікації донних мулів нами був проведений цикл спеціальних термодинамічних досліджень [15]. З нього випливає, що найбільш енергетично вигідним є такий процес, в якому основним джерелом енергії для його проведення слугує вуглеводнева компонента самих відходів в нестехіометричному режимі:



де  $Q_{TP} = Q_R + \Delta Q$  – сумарна теплова енергія, одна зі складових  $Q_R$  якої виділяється в результаті хімічних реакцій в суміші заданого реак-

цією складу, а інша  $DQ$  – уводиться в реактор за допомогою додаткових джерел енергії (наприклад, плазмотрона) з таким розрахунком, щоб реагуюча суміш досягла необхідної температури  $TP$  отримання продуктів газифікації. Формула (2) описує плазмо-паро-кисневу газифікацію, а її енергетичний член в представленому вигляді є зручним узагальненням відомого рівняння термохімії [16] на процеси газифікації зі застосуванням плазмових технологій.

Нагадаємо, що, для такого роду реакції можна скласти безліч її варіантів з різними стехіометричними коефіцієнтами. Однак фактично реалізується тільки такий з них, який задовольняє принципу максимуму ентропії [16]. У практичних же розрахунках нами традиційно використовується програма “ТЕРРА” для термодинамічного моделювання в високотемпературних неорганічних системах [17]. Вона призначена для розрахунків стану такого роду систем з різними хімічними і фазовими перетвореннями. Програма пов’язана з великою базою даних властивостей індивідуальних речовин, що робить її придатною для дослідження довільних за хімічним складом сполук.

Особливості плазмо-паро-кисневої газифікації з точки зору ефективності процесу зручно розглянути на прикладі окремого випадку рівняння (2), в якому коефіцієнти  $E = D = 0$  (тобто в стехіометричному режимі). Його ілюструють графічні залежності на рис. 3, а, на якому представлені деякі енергетичні та матеріальні параметри процесу в залежності від уведеної в

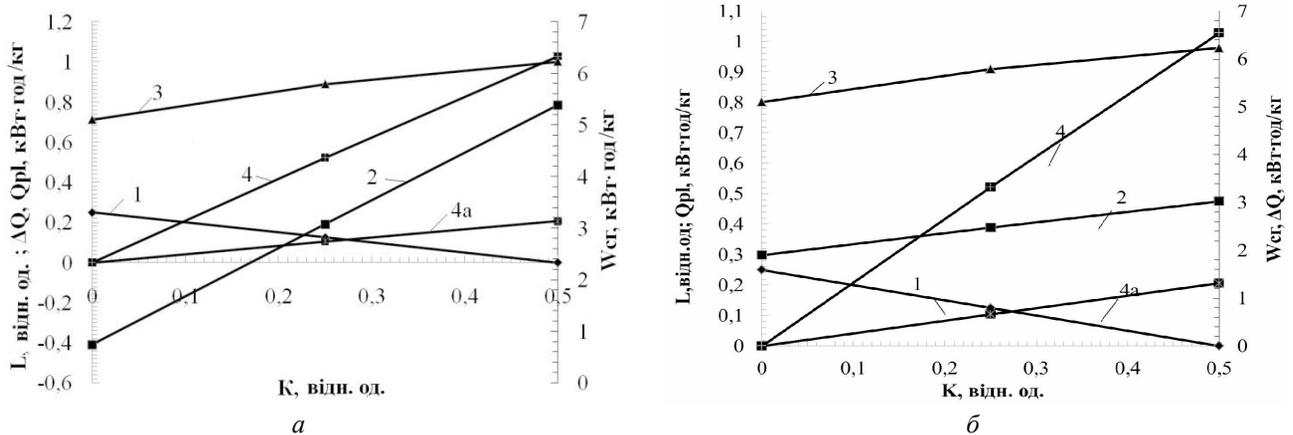
реактор кількості водяної пари  $K$  (молярні частки), в тому числі – за рахунок плазмового струменя при двох різних значеннях її ентальпії.

З наведених на рис. 3, а даних звертає на себе увагу той факт, що при невеликих значеннях  $K$ , що характеризує кількість вологи в суміші реагентів, значення  $DQ < 0$ . Це означає, що при відносно високому вмісті кисню, що визначається лінією 1, і відповідно невеликому вмісті води  $K < 0,17$ , представленому на осі абсцис, рівень енергії, що вводиться в реактор за допомогою додаткових джерел енергії (див. формулу (2)), приймає негативне значення (лінія 2). Іншими словами, в реакторі при заданій температурі газифікації виділяється зайва теплова енергія. Вона може бути використана на процес вітрифікації зольного залишку донних мулів. Дуже важливо, що джерелом енергії для його плавлення є тепло, що виділяється безпосередньо в реакторі, минаючи процес виробництва електроенергії. Дійсно, в останньому випадку він став би причиною значних додаткових витрат на підтримку процесу, тому що ККД виробництва електричної енергії становить всього близько 30%.

Витрати енергії  $P_v$  на процес вітрифікації доволі великі, тому що вони пов’язані зі зміною фазового стану речовини, і визначаються емпіричним співвідношенням [15 (ч. 2), 18]

$$M \text{ (кг)} = 0,35 P_v \text{ (кВт} \cdot \text{год)}, \quad (3)$$

де  $M$  – маса вітрифікованого продукту. Воно дозволяє визначати енерговитрати, необхідні



**Рис. 3.** Основні закономірності, що характеризують стехіометричний режим газифікації донного мулу з теплотворністю 28,1 МДж/кг (а) і 22 МДж/кг (б) у функції від уведеної в реакцію кількості водяної пари  $K$  – молярні та енергетичні співвідношення: 1 – вміст кисню  $L$ , що вводиться в реактор; 2 – додаткова енергія  $DQ$ , яку слід увести в об’єм для досягнення робочої температури; 3 – енергія одержуваного синтез-газу  $WCG$ ; 4 і 4а – енергія  $QPL$ , що вводиться пароводяним плазмовим струменем при її ентальпії  $HPL = 3,6$  і  $0,72$  кВт<sup>2</sup>год/кг, відповідно

для процесу вітрифікації, незалежно від термодинамічних розрахунків, пов'язаних з газифікацією вуглецевмісної сировини.

Важливо, що в разі  $K < 0,17$  введення плазми в реактор не є обов'язковим, а додаткова енергія, що вводиться з плазмовим струменем

$$Q_{PL} = H_{PL} \cdot m_{H_2O} \quad (4)$$

де  $m_{H_2O}$  відповідає масі води в струмені, що вводиться на 1 кг реагентів, навіть при максимальній потужності застосовуваного плазмотрона, для якого ентальпія плазми в струмені становить  $H_{PL} = 3,6 \text{ кВт} \cdot \text{год}/\text{кг}$ , є порівнянною з величиною  $|\Delta Q|$ . Застосування плазмотрона неминуче, якщо переробляється мул високої вологості та відповідно величина  $K > 0,17$ .

З реакції (2) легко визначається склад синтез-газу і, відповідно, його теплотворність  $W_{СТ}$ . Основні енергетичні витрати на його виробництво пов'язані з виробництвом кисню та живленням електроенергією плазмотрона. Отже, показник енергетичної ефективності [19 (розд. 1 і 3)] процесу газифікації складе величину

$$\eta = (P_{PL}^C + PO_2) / \eta_{ЭЭ} W_{СТ} \quad (5)$$

в якій ураховані витрати електричної енергії  $P_{PL}^C$  на виробництво плазмового струменя з урахуванням ККД плазмотрона на рівні  $\sim 0,8$ :  $P_{PL}^C = Q_{PL} / 0,8$  і на виробництво необхідної кількості кисню  $PO_2$ . Питомі енерговитрати в технологічному процесі його отримання можуть становити величину  $PO_2 = 0,35\text{--}1 \text{ кВт} \cdot \text{год}/\text{м}^3$  [20]. У такому вигляді ця формула враховує також ККД зЕЕ  $\sim 0,30$  виробництва електроенергії газодизельною електростанцією, яка входить до складу технологічної лінії. Іншими словами – приводить всі енергетичні показники до електричної енергії.

Якщо мова йде про великі обсяги переробки відходів в однорідних технологічних умовах, як, наприклад, в разі мулових осадів міських станцій водоочищення, то доцільно відмовитися від стехіометричного режиму конверсії і перейти до використання надлишкової кількості кисню. Якщо при цьому буде вироблятися синтез-газ в кількості більшій, ніж це потрібно для самозабезпечення роботи установки, то стане можливим, наприклад, додаткова вироблення електроенергії для зовнішніх споживачів. Це полегшить комерціалізацію проектів на основі використання такого роду установок.

Більш детально такий режим газифікації оцінений в [15 (ч. 2)], а її проектні показники зіставлені автором з існуючими західними технологіями в міжнародній колективній монографії [21], доступній в Інтернеті. У ній виконаний аналіз потенційного використання в українських умовах декількох характерних технологій:

1) одна з найпростіших – розробка під умовною назвою “Енергія – 2” [22], яка є наступним поколінням сміттеспалювального заводу “Енергія”, який до цього часу все ще функціонує в Києві завдяки високій кваліфікації його персоналу. Циркулює інформація, що в Києві передбачається подальше впровадження саме цієї технології;

2) середнього класу – плазмова технологія переробки відходів відносно невисокої потужності [23];

3) плазмова технологія переробки відходів високої потужності [24];

4) плазмова технологія переробки відходів невисокої потужності розробки Інституту газу НАН України.

В [21] послідовно для кожної з технологій визначається, скільки років потрібно для того, щоб за рахунок виробництва електроенергії для зовнішніх споживачів (з урахуванням українського тарифу на постачання енергії в електричній мережі 1 грн /кВт·год за станом на 2017 рік) потрібно для того, щоб компенсувати початкові інвестиції на будівництво відповідного заводу по переробці відходів. Як виявилось, ця величина досягає від 62 до 20 років для технологій 1) – 3) навіть без урахування операційних витрат на функціонування заводу. Цей термін є занадто великим, щоб можна було говорити про їхню ефективність в українських умовах.

Нині ситуація в Україні з переробки відходів характеризується глибокою кризою, що, власне, не вимагає особливих обґрунтувань. Однак навіть в цих умовах практично відсутні приклади успішного використання для цієї мети в нашій державі західних технологій, хоча вони розроблені відповідно до вже згаданого принципу “відходи – в енергію” і є досить ефективними в своїх країнах. Ключова проблема полягає в тому, що висока початкова вартість обладнання (600–750 USD на тонну річної переробки відходів [25]) потребує того ж рівня

оплати за переробку цього ресурсу в Україні, що і в західних країнах. Це зараз є непідйомним для середньостатистичної української сім'ї.

Вихід полягає в створенні такого вітчизняного обладнання, яке було б дешевшим, ніж західне, а його енергетична ефективність, навпаки – вища. Це дозволить компенсувати основну його вартість в процесі експлуатації виробництвом додаткової енергії за рахунок вуглецевмісної компоненти відходів для зовнішніх споживачів (або для інших виробничих потреб).

Щодо цінового фактора проблем не виникає, оскільки в Україні заробітна плата навіть висококваліфікованих учених (як розробників технології) є на порядок меншою порівняно із середньою заробітною платою в Німеччині.

Згідно з проектними оцінками пропонується тут розробка (перші її зразки) може окупитися за 8 років, що все одно досить багато для умов ведення бізнесу в нашій країні. У зв'язку з цим доречним було б уведення “зеленого тарифу” – тим більше, що йдеться не щодо просто використання поновлюваних джерел енергії, а про усунення джерел, що несуть небезпеку людській цивілізації.

Надалі нами виявлена ще одна наукова проблема, пов'язана з оцінкою теплотворної здатності донних мулів. Справа в тому, що різні варіанти її визначення на основі напівемпіричних формул Менделєєва, Дюлонга та їм подібних, а також сучасних – отриманих на основі регресійного аналізу для значних масивів даних – дають результати, що радикально різняться між собою [15 (ч.3)]. Нижче наведені приклади визначення вищої теплотворної здатності донних мулів наведеного раніше складу. У цих формулах позначено масові компоненти відповідних хімічних елементів на суху беззолну масу, МДж/кг:

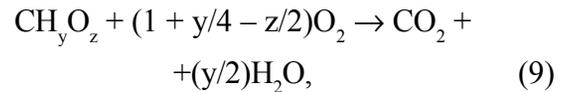
$$Q_{\text{вДМ}}^{(1)} = (0,2322 \cdot C + 0,7655 \cdot H - 0,072 \cdot O) \cdot 100 = 18,3 \text{ [26] (див. також [27]),} \quad (6)$$

$$Q_{\text{вДМ}}^{(2)} = (0,4302C - 0,1867H + 0,1842O - 2,3799) \cdot 100 = 25,04 \text{ [28] (див. також [29]),} \quad (7)$$

$$Q_{\text{вДМ}}^{(3)} = (0,3491C + 1,1783H - 0,1034O) \cdot 100 = 28,0 \text{ [27]} \quad (8)$$

Приведемо також до величини вищої теплотворної спроможності значення ентальпії

донних мулів  $\Delta h_{\text{ДМ}} = -0,077 \text{ МДж/кг}$ , що застосовувалося нами в базових розрахунках [15 (ч.2)]. Для цього скористаємося стандартною методикою повного окислення досліджуваного зразка [15]:



де склад донного мулу представлений в узагальненій формі. Виходячи з цього

$$\Delta h_{\text{ДМ}} = \Delta h^0\text{CO}_2 + (y/2)\Delta h^0\text{H}_2\text{O}(p) - Q_{\text{вДМ}} = -393,5 + (y/2)(-285,8) - Q_{\text{вДМ}} \text{ (МДж/кмоль)} = [-393,5 - 285,8(y/2)] / (12 + y + 16z) - Q_{\text{вДМ}} \text{ (МДж/кг)}. \quad (10)$$

Існує простий взаємозв'язок введених таким чином невідомих  $y$  і  $z$  з масовими концентраціями відповідних хімічних елементів:

$$C = 12 / (12 + y + 16z); \quad (11a)$$

$$H = y / (12 + y + 16z); \quad (11б)$$

$$O = 16z / (12 + y + 16z). \quad (11в)$$

Звідси впливає ще одне значення вищої теплотворної здатності  $Q_{\text{вДМ}}^{(4)} = 28,16 \text{ МДж/кг}$ .

У результаті отримана значна невизначеність шуканого параметра в межах 18,3–28,16 МДж/кг. У зв'язку з цим для подальших досліджень ми обмежилися експериментальним, вельми вірогідним значенням  $Q_{\text{вДМ}} = 22 \text{ МДж/кг}$  на суху органічну масу донних мулів, яке наведено в роботі [30] стосовно близьких для України кліматичних умов Польщі та Німеччини.

Приклад розрахунку процесу газифікації з використанням цих даних представлений на рис. 3, б. Це істотно коригує наведені вище дані з точки зору ефективності процесу газифікації так, як це впливає з порівняння даних на рис. 3, а і 3, б. Зокрема, область від'ємних значень ДQ (див. лінію 2) зникла в розглянутому стехіометричному режимі. Вона може спостерігатися тепер тільки в нестехіометричному режимі, як це впливає з даних табл. 2. Однак в цілому енергетична ефективність процесу газифікації, природно, знижується.

Разом з тим, зазначену вище проблему значної розбіжності розрахункових параметрів значень  $Q_{\text{вДМ}}$  можна трактувати і в зовсім іншому аспекті. Справа в тому, що вона може виникати внаслідок також недостатньо коректного визначення бруто-формули донних мулів, яка

Приклади розрахунку енергетичної ефективності процесу газифікації донних мулів з теплотворною здатністю  $Q_{вДМ} = 22$  МДж/кг на суху беззолну масу в окремих нестехіометричних режимах

Реагенти	Ентальпія реагентів $\Delta H_R$ , МДж/кмоль	$\Delta Q$ , кВт·год/кг	$W_{ст}$ , кВт·год/кг
$CH_{2,5}O_{0,5} + 0,25 H_2O + 0,375 O_2 = 0,84 CO + 1,16 H_2 + 0,34 H_2O + 0,16 CO_2$			
$K = 0,25, L = 0,375$	- 178.90	0.13	3,67
$CH_{2,5}O_{0,5} + 0,75 O_2 = 0,62 CO + 0,63 H_2 + 0,62 H_2O + 0,38 CO_2$			
$K = 0, L = 0,75$	- 118.44	-1.043	1,95

поширена до того ж на їх зразки з різних станцій водоочищення.

Якщо виходити з такої точки зору, то, вдається, наприклад, розв'язуючи рівняння (6), (7) (10) і (11), підібрати такий склад донного мулу, який має такі самі значення  $Q_{вДМ} = 22$  МДж/кг відповідно до [30], а з іншого боку – одночасно рівні значення його ентальпії утворення, виходячи зі співвідношення (10). Йому відповідає склад  $CH_yO_z$ , в якому  $y = 3,08$ , а  $z = 0,39$ . На жаль, це не вдається зробити по відношенню до результатів, одержуваних згідно з формулою (8), а також формулою Менделєєва, записаною для визначення вищої теплотворної здатності:

$$Q_{вДМ}^{(M)} = (81 \cdot C + 300 \cdot H - 26 \cdot O) \cdot 0,419 \text{ МДж/кг.} \quad (12)$$

Справа в тому, що вони, як виявилось, не прийнятні для аналізу низькокалорійних вуглеводневих сполук. Дійсно, вже перший доданок у формулі (8) складає 28,36 МДж/кг і входить в протиріччя з прийнятим допущенням, що вища теплотворність мулу становить  $Q_{вДМ} = 22$  МДж/кг. Дещо більш м'яко виглядає це протиріччя в разі формули Менделєєва (12), проте й воно має місце з урахуванням її другого доданка. На формальному рівні це призводить до того, що значення  $y$  в згаданій системі рівнянь набувають від'ємних значень, що не відповідає їхньому фізичному змісту в брутто-формулі донного мулу.

Таким чином, як і можна було очікувати, максимальна оптимізація процесу газифікації донних мулів вимагає уважного аналітичного урахування всіх факторів цього процесу. У наших умовах вони найближчим часом будуть доповнені експериментальними дослідженнями з застосуваннями калориметричної бомби. Проте слід мати на увазі, що для процесів газифікації, вони не є настільки інформативними,

як у випадку горіння. Дійсно, і в калориметричній бомбі, і при горінні, характер фізико-хімічних процесів є цілком ідентичним: повне окиснення органічної маси палива. Тому кінцевий результат калориметрії максимально відповідає кінцевій меті цих досліджень – визначенню ефективності тих чи інших процесів горіння.

Інша справа – в процесах газифікації. У них тепловий ефект процесу визначається на основі різниці ентальпій продуктів газифікації і суми ентальпій реагентів; до числа останніх і входять донні мули. Для того, щоб визначити ентальпію донного мулу в цьому випадку, слід скористатися формулою (10), для чого, в свою чергу, слід визначити значення  $y$  і  $z$ , вважаючи, що значення  $Q_{вДМ}$  визначене експериментально за допомогою КБ. Проте при визначенні результатів калориметрії згідно зі стандартними методиками використовують, зокрема, усереднене значення вмісту водню в донних мулах, що вимагає детального урахування з точки зору визначення ентальпії. Найближчим часом така задача буде розглянута автором зі співробітниками як продовження серії публікацій [15].

Для подальшого підвищення ефективності переробки донних мулів нині ми досліджуємо нині також їхню газифікацію в сумішах з більш висококалорійними компонентами.

### Особливості конструкторської реалізації технології переробки донних мулів

Технологічна лінія для переробки донних мулів створена на базі установки для переробки медичних відходів колективом вчених та інженерів Інституту газу НАН України та виробничників колишнього ПАТ “Індуктор” і

станції водоочищення м. Івано-Франківська; вона представлена в спеціалізованій публікації [31]. Як і раніше, вона включає в своєму складі два основних блоки апаратури: високотемпературного реактора для газифікації донних мулів на основі плазмо-паро-кисневої технології та систему очищення продуктових газів. Остання з них вимагала лише незначного удосконалення.

На відміну від цього, конструкція високотемпературного реактора для газифікації вуглецевмісної сировини зазнала істотних змін. У першу чергу це стосується температурного режиму: для забезпечення режиму вітрифікації зольного залишку при переробці донних мулів температура в нижній частині реактора повинна досягати понад 1400 °С. Для одночасного забезпечення високої температури відхідних газів, необхідної для запобігання утворення діоксинів і фуранів при переробці хлорвмісних відходів, завантаження донних мулів в реактор здійснюється через його бічну стінку. З урахуванням недоліків попередньої розробки [8] істотних змін зазнала також конструкція футерівки, яка повинна забезпечувати надійну теплоізоляцію в широкому діапазоні температур і одночасно механічну стійкість.

У цілому футерівка прогрівається до стаціонарних значень просторового розподілу її температури майже добу. Відповідно, значна частина теплової енергії, що поступово акумулюється в об'ємі реактора, спочатку витрачається на цю потребу. Особливо великі значення теплового потоку через внутрішню поверхню футерівки фіксуються протягом першої години процесу нагрівання. За відсутності плазмотрона це означало б, що значна частина теплової енергії в процесі газифікації витрачалася б на нагрів саме футерівки, а отже необхідний рівень температури відхідних газів (понад 1100 °С) досягався б дуже повільно. Відповідно, не можна було б гарантувати екологічну безпеку переробки відходів у цей початковий перехідний період з точки зору ризику утворення діоксинів і фуранів.

Першими зразками відходів з БСА для переробки стали водомулова суміш у вигляді рідкої суспензії темного кольору з вологістю на рівні 95% і донний мул тривалого зберігання, який за консистенцією близький до торфу. Ще раз

слід наголосити, що найбільш небезпечними їхніми компонентами є важкі метали [2]. Зольність мулів складала 44%. Після сушіння в лабораторних умовах до рівня вологості 9,5% мас. вони газифікувались за допомогою пароводяного плазмотрона невеликої потужності [12]. Результати газифікації представлені в табл. 3.

Таблиця 3.

**Склад продуктів газифікації донних мулів**

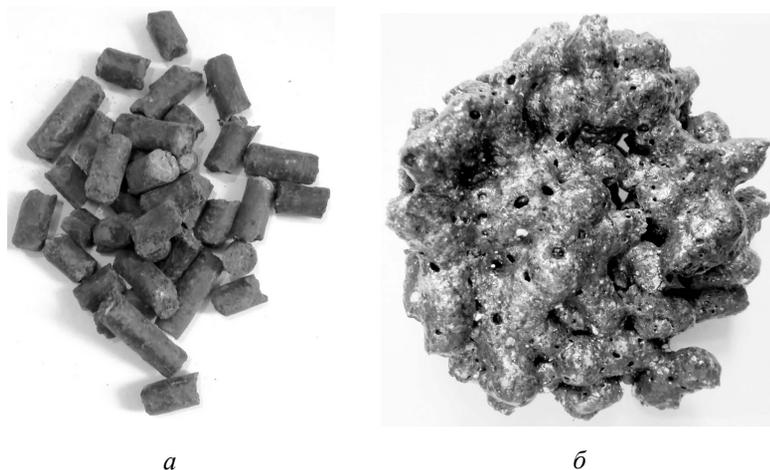
Походження сировини		Склад сухого газу, об. %				
		H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>
Бортницька станція аерації	Водомлова суміш	68,9	4,8	25,8	0,5	–
	Донний мул	71,8	3,1	24,7	0,4	–
Донний мул станції водоочищення м. Ів.-Франківська	Проба 1	34,7	19,4	11,6	4,9	29,2
	Проба 2	39,7	20	9,6	8,3	22,3

Донний мул станції водоочищення Івано-Франківська спочатку готувався за допомогою лінії сушки і гранулювання [31]. Гранули, продуковані цією лінією, показані на рис. 4,а; їхній діаметр становить 7 мм. Зольність цього мулу є ще вищою, ніж з БСА, і досягає 57%. Його вологість після місячного зберігання в осінній період в неопалюваному приміщенні складала 23%.

Результати плазмо-парової газифікації окремих зразків цих мулів теж наведені в табл. 3. З них випливає, що якість горючої компоненти синтез-газу в основному задовольняє передбачуваним показниками згідно з реакцією (3); це є хорошою передумовою для досягнення високої енергетичної ефективності процесу газифікації донних мулів.

Привертає увагу той факт, що у випадку донного мулу, отриманого зі станції водоочищення м. Івано-Франківська, у складі продуктів газифікації присутня значна кількість азоту. Це пояснюється тимчасовим ручним режимом роботи завантаження сировини, в якому “захоплюється” відносно велика частина атмосферного повітря. Склад очищених продуктів газифікації донних мулів БСА дещо переобтяжений високим вмістом CO<sub>2</sub> внаслідок технологічних особливостей самої лабораторної установки.

Рис. 4,б наочно ілюструє ефект вітрифікації донних мулів у процесі газифікації.



**Рис. 4.** Зразки гранул донних мулів станції водоочиснення м. Івано-Франківська до переробки (а) та після їхньої газифікації та оплавлення (б)

Таким чином, результати досліджень свідчать, що в продуктах газифікації цих відходів визначальною компонентою є синтез-газ, істотно збагачений воднем.

### Перспектива переробки радіоактивних відходів

Переробка радіоактивних відходів, як уже акцентувалось, спрямована на вирішення двох головних завдань: очищення основної маси відходів від радіонуклідів і концентрування останніх в мінімальному обсязі, зручному для подальшої локалізації. Переваги шахтної технології високотемпературної переробки радіоактивних відходів з використанням плазмових джерел нагрівання були показані на прикладі переробки на Нововоронезької АЕС у зв'язку з виведенням з експлуатації її енергоблоків після вироблення терміну служби [4]. Вона забезпечує газифікацію органічних компонентів. Неорганічна ж частина плавиться з подальшим видаленням із зони переробки у вигляді рідкого шлаку, що утворює при застиганні склоподібну масу. В останній інкорпуються шкідливі неорганічні компоненти; вона має здатність зберігати цілісність при подальшому похованні в ґрунті на тривалий період часу, що досягає сотень і тисяч років. В результаті випробувань встановлено, що вміст суми діоксинів і фуранів в газах на виході системи газоочиснення в п'ять разів нижчий від наведеного вище європейського нормативу для установок спалювання відходів [1, 10]. Концентрація важких металів у технологічних газових

викидах в атмосферу також нижча, ніж визначено нормативами в країнах Західної Європи. Публікація [4] є найкращою відповіддю скептикам, які ставлять під сумнів, зокрема, екологічні переваги способів переробки небезпечних відходів із застосуванням плазмових технологій.

На відміну від технології [4] для переробки радіоактивної деревини необхідно забезпечити також іммобілізацію фільтрату системи очищення відхідних газів (див. рис. 1), в якому накопичуватимуться “леткі” радіоактивні компоненти у вигляді тих, чи інших сполук.

Однак, якщо в умовах атомної електростанції вартість такої переробки є не дуже критичною, то для переробки значних масивів радіоактивно забрудненої деревини вона стає істотним фактором. Дійсно, приймаючи згідно з даними загальнодоступної Вікіпедії площу цього лісу на рівні 10 000 га з урахуванням середнього запасу деревини на 1 га 240 м<sup>3</sup> [32], тут має йтися про переробку приблизно 2,4 млн. м<sup>3</sup> “палива”. Якщо її вдасться комерціалізувати, то можна сподіватися, що проблема буде вирішена в найближчому майбутньому. Автору відомо, що в даний час вона не є першочерговою для Чорнобильської зони, проте в разі її успішного вирішення можна було б за допомогою такої ж технології почати паралельно переробку численних на території зони необладнаних стихійних звалищ, що містять радіоактивні відходи.

Повертаючись до Рудого лісу, визначальною тут є теплотворна здатність деревини, що має досить високу середнє значення в порівнянні з теплотворністю донних мулів – при вологості деревини 10-12% вона становить 16 МДж/кг. Це дещо менше, ніж на суху беззолну масу донних мулів (22 МДж/кг [9 (ч. 3)], однак останні в якості палива мають значний недолік – високу зольність на рівні 50%. Вітрифікація значної маси мінерального залишку (іншими словами – золи) вимагає значних витрат енергії, величину якої можна оцінити з наведеного вище емпіричного співвідношення (3). В умовах запропонованої технології відповідна витрата електроенергії відноситься на власні

потреби установки, зменшуючи її комерційну привабливість. Переробка ж деревини, зольність якої складає всього 3%, не супроводжується значними витратами енергії на власні потреби.

З великою часткою ймовірності можна очікувати, що в майбутньому ця ж технологія може знайти застосування для одночасної переробки донних мулів і радіонуклідів. Справа в тому, що рано чи пізно доведеться скорочувати площі дніпровських водосховищ, утримуваних в даний час греблями ГЕС, які призвели в Україні до величезних господарських втрат і екологічних загроз. Проблеми забруднення донних мулів важкими металами та радіонуклідами можуть стати одними з найскладніших для їхнього вирішення.

### Висновки

Представлений тут комплект апаратури є єдиним в Україні повномасштабним пілотним зразком технологічної лінії для переробки небезпечних відходів з дотриманням найвищих екологічних стандартів. Детальний термодинамічний аналіз процесів переробки небезпечних відходів з використанням плазмових технологій дозволяє досягти високих показників енергетичної ефективності процесу газифікації, що створює хороші передумови для його комерціалізації.

Попередні оцінки показують, що така технологія може бути використана також для переробки радіоактивних відходів, зокрема – радіоактивно забрудненої деревини походженням з Рудого лісу Чорнобильської зони й супутніх необладнаних стихійних звалищ, що містять радіоактивні відходи. Доцільно було б розгорнути детальні дослідження з цього питання.

Основною проблемою щодо перспектив впровадження розробки є відсутність в Україні механізмів фінансування дорогих дослідно-конструкторських робіт (ДКР).

### REFERENCES

#### [СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ]

1. Directive 2000/76/EC of the European Parliament and of the Council of 4 December 2000 on the incineration waste, *Official Journal of the European Communities* 2000; 332; 91–111.
2. Бондар О.І., Лозовіцький П.С., Машков О.А., Лозовіцький А.П. Екологічний стан накопичених оса-

дів стічних вод м. Києва. *Екологічні науки* 2014; 7; 38–53.

3. Про радіаційну ситуацію в зоні відчуження в районі пожежі / Інформаційне повідомлення. – 2018. – 1 с. / [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://menr.gov.ua/news/32442.html>.

4. Полканов М.А. Установка “Плутон”: Плазменно-пиролитическая переработка твердых РАО. – 2013. – 5 с. // [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [www.radon.ru/files/images/plazma.pdf](http://www.radon.ru/files/images/plazma.pdf).

5. Патон Б. Е., Чернец А. В., Маринский Г. С., Коржик В. Н., Петров С. В. Перспективы применения плазменных технологий для уничтожения и переработки медицинских других опасных отходов. *Современная электрометаллургия* 2005; Часть I; 3; 54 – 63. Часть II; 4; 52–60.

6. Жовтянский В.А., Петров С.В., Коржик В.Н., Маринский Г.С. Применение электродуговой плазмы для конверсии углеродсодержащих материалов. В тез. докл. междунар. научно-практич. конф. “Энергоэф-фективность-2007” (Киев, 15 – 17 октября 2007 г.). К.: Ин – т газа НАНУ; 2007, с. 49 – 51.

7. Chernets O V, Korzhyk V M, Marynsky G S, Petrov S V and Zhovtyansky V A. Electric arc steam plasma conversion of medicine waste and carbon containing materials. In: *Proc. XVII Int. Conf. on Gas Discharges and their Applications (7th – 12th September 2008, Cardiff, Wales)*. Ed. J.E.Jones. Cardiff: Cardiff University; 2008, p. 465 – 468.

8. Жовтянский В.А., Петров С.В., Колесник В.В., Орлик В.Н., Лелюх Ю.И., Невзгляд И.О., Гончарук Ю.А., Якимович М.В. Конверсия углеродсодержащего сырья с применением плазменных технологий. *Энерготехнологии и ресурсосбережение* 2012; 5: 15 – 32.

9. Zhovtyansky V.A., Petrov S.V., Lelyukh Yu.I., Nevzglyad I.O., Goncharuk Yu. A. Efficiency of Renewable Organic Raw Materials Conversion Using Plasma Technology. *IEEE Trans. Plasma Sci.* 2013; 3233 – 3239.

10. Руководящие принципы по наилучшим имеющимся методам и предварительные указания по наилучшим видам природоохранной деятельности применительно к статье 5 и Приложению С Стокгольмской конвенции о стойких органических загрязнителях // UNEP/POPS/COP.1/INF/7. 2005. 371 p.

11. Жовтянский В.А., Петров С.В. Паро-плазменная технология переработки органических отходов в альтернативное топливо. *Новини енергетики* 2011; 6: 9–15.

12. Жовтянский В.А., Дудник О.М., Якимович М.В. Одержання синтез-газу з бурого вугілля та мулу з використанням парового плазмотрона. *Новини енергетики* 2015; 4: 26 –28.

13. Cedzynska K., Kolacinski Z., Izydorzyc M. and Sroczynski W. Plasma vitrification of waste incinerator ashes. *International Ash Utilization Symposium. Centre for Applied Energy Research* 1999. 5 pp.

14. Шиллинг Г-Д., Бонн Б., Краус У. Газификация угля. М.: Недра; 1986. 175 с.

15. Жовтянский В.А., Орлик В.М., Петров С.В., Якимович М.В. Загальні принципи переробки відходів з вилученням їхнього енергетичного потенціалу на основі плазмових технологій. Ч. 1 – 3. *Энерготехнологии и ресурсосбережение* 2015; 4: 24 – 46. 2016; 3: 25 – 42. 2018; 2: 16 – 31.

16. Пригожин И., Кондепуди Д. Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур. М.: Мир; 2002. 461 с.
17. Ватолин Н.А., Моисеев Г.К., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. М.: Металлургия; 1994. 353 с.
18. Leal-Quiros E. *Plasma Processing of Municipal Solid Waste*. *Brazilian Journal of Physics* 2004; 34, No 4B: 1587 – 1593.
19. Стратегія енергозбереження в Україні: Аналітично-довідкові матеріали / Колективна монографія в 2-х томах / За ред. В.А. Жовтянського, М.М. Кулика, Б.С. Стогнія. К.: Академперіодика; 2006. Т.1; 510 с. Т.2; 600 с.
20. Лавренченко Г.К. Современные технологии получения кислорода из воздуха В сб. тез. докл. между. научно-техн. конф. “Энергоэффективность-2010” (Киев, 19–21 октября 2010 г.). К.: Ин-т газа НАНУ; 2010. с. 54–55.
21. Zhovtyansky V., Valinius V. *Efficiency of Plasma Gasification Technologies for Hazardous Waste Treatment*. In: *Gasification for Low-grade Feedstock*. Ed. Yongseung Yun. London: IntechOpen, 2018. DOI: 10.5772/intechopen.74485. Available from: <https://www.intechopen.com/books/gasification-for-low-grade-feedstock/efficiency-of-plasma-gasification-technologies-for-hazardous-waste-treatment>
22. *Technical Overview of the Waste-to-Energy Plant in Brno, Plant for Region with 2 mil. people.* – 2017. – [Online]. – Режим доступа: <http://www.sako.cz/page/en/607/waste-to-energy/>.
23. *Integrated Multifuel Gasification technology (IMG) of Bellwether Recuperative Gasification Ltd.* – 2017. – [Online]. – Режим доступа: <http://bwrs.eu/>.
24. *Технология плазменной газификации Westinghouse Plasma Corporation.* – 2016. – [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [http://www.cleandex.ru/articles-/2016/03/07/zavody\\_po\\_pererabotke\\_othodov\\_proizvodstva\\_i\\_potrebleniya\\_v\\_elektroenergiyu](http://www.cleandex.ru/articles-/2016/03/07/zavody_po_pererabotke_othodov_proizvodstva_i_potrebleniya_v_elektroenergiyu).
25. Ducharne C. *Technical and economic analysis of Plasma-assisted Waste-to-Energy processes.* – Earth Engineering Centre: Columbia University; 2010. 79 p.
26. Niessen W.R. *Combustion and Incineration Processes, 3rd Edition*. New York: Marcel Dekker Inc.; 2002. 708 p.
27. Channiwala SA, Parikh PP. *A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels*. *Fuel* 2002; 81: 1051–1063.
28. Francis H.E. and Lloyd W.G. *Predicting Heating Value from Elemental Composition*. *Journal of Coal Quality* 1983; 2, No. 2: 21–25.
29. Thipkhunthod P., Meeyoo V., Rangsunvigit P., Kitiyanan B., Siemanond K. and Rirksomboon T. *Sewage Sludge Heating Value Prediction through Proximate and Ultimate Analyses*. *Asian Journal on Energy and Environment* 2006; 7, No. 2: 324 – 335.
30. Flaga A. *The aspects of sludge thermal utilization*. P 9–18. – [Electronic resource]. – Available: [https://www.kth.se/polopoly\\_fs/1.650658!/JPS11p9.pdf](https://www.kth.se/polopoly_fs/1.650658!/JPS11p9.pdf)
31. Жовтянський В.А., Петров С.В., Вербовський О.В., Лелюх Ю.І., Орлик В.М., Якимович М.В., Вакілов І.М., Назаренко В.Г., Рубець Д.І., Самойленко А.Я., Старинський Ю.В., Вабіщевич М.С., Волошинюк І.М., Якубишин Ю.А. *Переробка донних мулів як небезпечних відходів з використанням плазмових технологій. Водопостачання та водовідведення 2018; № 3: 28 – 35.*
32. Савуцик М.П., Попков М.Ю., Полякова Л.В. *Особливості лісового фонду державного комітету лісового господарства України 2003: 1 с.* // [Електронний ресурс]. – Режим доступа: <https://www.lisportal.org.ua/82/>

## PLASMA-STEAM-OXYGEN GASIFICATION OF SEWAGE SLUDGE AND OTHER HAZARDOUS WASTES

Victor Zhovtyansky

A full-scale pilot sample of the technological line for the energy-efficient processing of hazardous wastes is presented, meeting the highest ecological requirements. In the current version, it is oriented to the processing of chlorine-containing waste and bottom sludge of the aeration stations containing heavy metals. In the case of chlorinated wastes, they are gasified at a temperature of not less than 1100 °C. After rapid cooling, the gasification products are washed through a filtering liquid in which the chlorine passes into neutral compounds. Purified gasification products can be used for the production of electrical and / or thermal energy or as valuable chemical raw materials. In the case of processing of bottom sludge, the line is supplemented with equipment for their granulation and vitrification of the resulting slags. The latter includes liquid slag removal at temperatures above 1400 °C. Heavy metals remain incorporated in the obtained melt of the ash residue, and the resulting lava-like mass after its cooling is not leached and is safe for the environment. Steam-water plasma is used for additional blasting in the gasifier to ensure maximum reliability and safety of the process. The expediency of extending the same technology to the processing of radioactive wood from the Red Forest of the Chernobyl zone is discussed. In this case, both the ash residue and the filtrate of the gas cleaning system are to be immobilized.

# БЕЗМЕМБРАННИЙ ГЕНЕРАТОР ВОДНЮ ВИСОКОГО ТИСКУ

Соловей В.В., Зіпунніков М.М., Шевченко А.А., Воробйова І.О., Семикін В.М.

Інститут проблем машинобудування ім. А.М. Підгорного НАН України,  
61046, м. Харків, вул. Пожарського, 2/10, solovey@ipmach.kharkov.ua

## Вступ

Технології отримання водню, що базуються на процесах розкладання води шляхом електролізу, широко застосовуються в різних галузях сучасної техніки. Основним недоліком електрохімічного методу отримання водню є його велика енергоємність. Тому, для водневої енергетики актуальною проблемою є розробки електрохімічних технологій генерації водню з високим тиском та мінімальними витратами електроенергії.

У промисловості широко використовуються традиційні електролізери з рідким лужним електролітом, що забезпечують генерацію газів з тиском 0,05–1,6 МПа в діапазоні температур від 333 К до 353 К і щільності струму 1200–2500 А/м<sup>2</sup>. При цьому енерговитрати (в залежності від температури процесу, тиску, якості електродів, конструкції електролізера і ряду інших факторів) змінюються в межах від 4,3 кВт·год/м<sup>3</sup> до 5,2 кВт·год/м<sup>3</sup> водню.

У відомих моделях електролізерів зниження енерговитрат досягається шляхом підвищення робочої температури і використання в електроді платини або рідкоземельних металів як електродів в технологічному виконанні іонообмінних мембран. Це призводить до подорожчання устаткування, підвищення вимог до обслуговування, зниження надійності та зменшення ресурсу, а найголовніше обмежує рівень тисків газів, що генеруються.

В процесі експлуатації мембранних електролізерів були виявлені наступні проблеми. Через коливання перепаду тиску між комірками електролізера і зневоднення верхньої частини мембран за рахунок розкладання фаз газорідної

суміші має місце викришування мембран в цьому місці, що призводить до руйнування конструкції.

Для усунення цих недоліків деякі фірми, наприклад “Chlorine Engineers Corp. Ltd”, додатково оснащують електричними системами розподільниками струму, що підвищують рівномірність щільності струму між окремими комірками електролізера. З цією ж метою розроблено спеціальні конструкції електродних пластин, що мають елементи, які відводять гази в заелектродний простір, а також завдяки організації високої швидкості руху газорідної суміші шляхом примусової циркуляції електроліту. Зазначені заходи покращують ситуацію, однак кардинально не вирішують проблему. Найбільш ефективним є технічне рішення, що виключає використання розділових мембран. Тому перспективним напрямком розвитку електролізної техніки слід вважати удосконалення безмембранної технології електрохімічної генерації водню і кисню високого тиску з використанням виготовлення електродів з металів зі змінною валентністю, запропонованої в [1-4]. Конструкція електролізера, що реалізує запропоновану технологію, включає електролізний блок, системи поділу газорідних потоків, електронний блок управління і контролю режимів роботи електролізної установки, адаптованої для використання некондиційної електроенергії, що генерується за рахунок споживання відновлюваних джерел енергії, зокрема енергії сонця і вітру, а також спрощення системи живлення при відборі електроенергії від мережі для виробництва екологічно чистого енергоносія – водню, а також газоподібного кисню.

## Мета і постановка задачі дослідження

В Інституті проблем машинобудування ім. А.М. Підгорного НАН України розроблено технологію електрохімічного отримання водню ( $H_2$ ) і кисню ( $O_2$ ) високого тиску [2-4] з використанням газопоглинаючого електрода в безмембранних конструкціях електролізерів. Розроблений електрохімічний метод розкладання води є циклічним, що складається з процесів почергового виділення водню і кисню, які рознесено у часі. Діапазон робочих температур розробленого процесу електролізу з використанням 25 % водного розчину лугу (КОН) знаходиться в межах від 280 К до 423 К, а інтервал тисків становить 0,1–70,0 МПа.

При реалізації запропонованої технології, з циклічним характером видачі споживачеві газів ( $H_2$  і  $O_2$ ), реакція розкладання води відбувається безперервно. При цьому в першому напівциклі водень виділяється на пасивному електроді в газоподібному вигляді і подається в магістраль високого тиску, а кисень хімічно зв'язується активним електродом (утворюючи хімічну сполуку). В наступному напівциклі здійснюється електрохімічне відновлення воднем активного електрода, що супроводжується виділенням кисню на пасивному електроді і його відбором в зовнішню магістраль.

Основною метою дослідження є розробка режимних і конструктивних характеристик безмембранних електродних пакетів, що забезпечують підвищення ефективності електролізної технології шляхом зниження енергоємності процесу електрохімічного розкладання води і отримання водню і кисню високого тиску. Досягнення поставленої мети може бути забезпечене шляхом раціонального вибору матеріалів електродних пар, які характеризуються високою електрохімічною активністю.

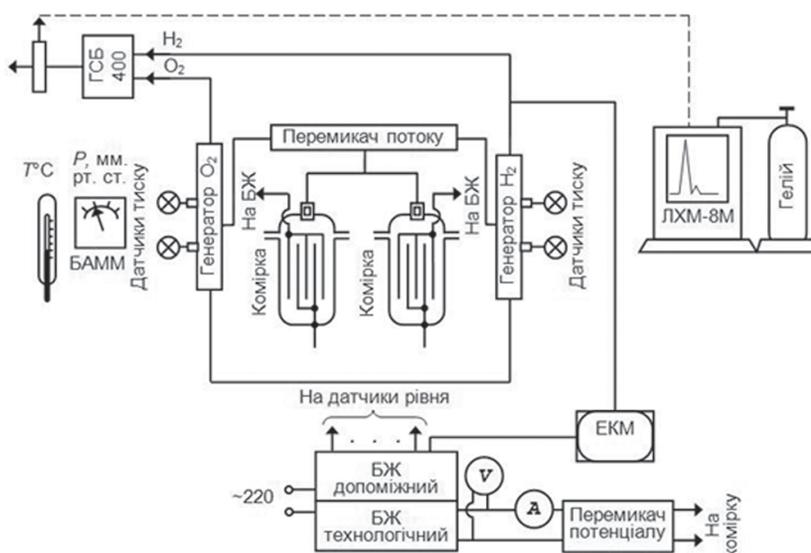
Оптимізація режимних параметрів електрохімічного опрацювання активної маси електрода і розробка конструктивних та технологічних рішень, спря-

мованих на зниження енергоємності процесу отримання водню і кисню високого тиску без використання компримуючих пристроїв, може бути реалізовано шляхом підбору відповідних електродних матеріалів, що не містять високо коштовних матеріалів, а також і виборі режимів електрохімічних процесів в безмембранній конструкції електролізної комірки.

## Експериментальні результати та їх обговорення

Для проведення досліджень створено експериментальний стенд з двома комірками, що забезпечують безперервну видачу обох газів споживачеві (рис. 1). Стенд також дозволяє змінювати режимні параметри в широкому діапазоні в електрохімічній комірці, і контролювати ці процеси візуально. Методику проведення експериментальних досліджень викладено в роботі [3].

Електроліз води з виділенням газоподібного водню та кисню завжди сполучений із перебігом термодинамічно необоротних процесів. Напруга розкладання води, тобто мінімальна напруга на комірці, при якій можливий процес електролізу з виділенням водню й кисню у вигляді газових бульбашок, залежить від складу та температури електроліту, а також від матеріалу електродів.



БЖ – блок живлення; ЕКМ – електроконтактний манометр; ЛХМ-8М – хроматограф; БАММ – барометр

Рис. 1. Принципова схема експериментального стенду з електрохімічними комірками

Для проведення процесу електролізу із заданою щільністю струму, крім термодинамічно оборотних електродних потенціалів і перенапруги, необхідно подолати втрати напруги через омичні опори на шляху струму через комірку і додаткових явищ концентраційної поляризації, що виникають внаслідок змін концентрації електроліту в ході електролізу.

Електричний потенціал, практично необхідний для розряду іонів, залежить від їх концентрації в електроліті, перенапруги та інших факторів, розраховується за формулою [5]

$$E = \eta + e_0 + \frac{RT}{nF} \ln a, \quad (1)$$

де  $z$  – перенапруга, В;  $e_0$  – стандартний потенціал розряду іонів при активності їх в розчині  $a = 1$ ;  $T$  – температура, К;  $R$  – універсальна газова стала;  $n$  – валентність розрядженого іона;  $F$  – число Фарадея;  $a$  – активність іонів в розчині.

Процеси газовиділення в електрохімічних системах є наслідком сукупності реакцій, що здійснюють розкладання води на електродах. Реакція молізації водню, а також реакції дегідратації та гідратації іонів гідроксонію і водню, супроводжуються досить значними тепловими ефектами, в результаті яких формуються відповідні температурні градієнти в зоні електродних реакцій.

Результати дослідження температурних полів в електрохімічних системах засвідчили аналогію явищ, що супроводжують електрохімічні процеси з кипінням рідких середовищ. При цьому режими кипіння (бульбашковому і плівковому) відповідають певні стадії електрохімічних процесів виділення водню, які

в умовах ізотермічного росту бульбашки описуються наступною системою рівнянь:

$$\frac{p_v + p_i - p_\infty}{\varepsilon \cdot \rho_L} = \frac{2\delta}{\varepsilon \cdot \rho_L \cdot R} + R \frac{\partial^2 R}{\partial \Theta} + \frac{3}{2} \left( \frac{\partial R}{\partial \Theta} \right)^2 + \frac{4\mu}{R} \frac{\partial R}{\partial \Theta}. \quad (2)$$

$$\frac{\partial T}{\partial \Theta} + u \frac{\partial T}{\partial \Theta} = \left( \frac{k_L}{\rho_L \cdot c_L} \right) \left( \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{Q_0}{\rho_L \cdot c_L}, \quad (3)$$

$$\frac{\partial C}{\partial \Theta} + u \frac{\partial C}{\partial r} = D \left( \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right). \quad (4)$$

де  $p_v$  – парціальний тиск летких компонентів;  $p_i$  – парціальний тиск інертного газу в бульбашці;  $p_\infty$  – навколишній тиск;  $\varepsilon = i \cdot (\rho_G / \rho_L)$ , (безрозмірний параметр);  $\rho_L$  – щільність рідини;  $\rho_G$  – щільність газу в бульбашці;  $\delta$  – поверхневий натяг;  $R$  – радіус бульбашки;  $\Theta$  – час;  $\mu$  – кінематична в'язкість рідини;  $T$  – температура;  $u$  – радіальна швидкість;  $r$  – радіальна координата;  $k_L$  – теплопровідність рідини;  $c_L$  – теплоємність рідини;  $Q_0$  – теплота, що виділяється в одиничному об'ємі;  $C$  – масова концентрація;  $D$  – масова дифузія.

При вирішенні системи рівнянь (2)–(4) приймаються наступні граничні умови:

$$1) \text{ для початкового моменту часу } \frac{\partial R}{\partial \Theta} = 0$$

при всіх значеннях  $r$ ;

Таблиця 1.

**Електрохімічна активність електродних пакетів Ст.3 – Fe<sub>n</sub>, Ni – Fe<sub>n</sub>, 08X18H10T – Fe<sub>n</sub>**

Площа поверхні активного електроду, см <sup>2</sup>	Струм, А	Густина струму, А/см <sup>2</sup>	Продуктивність за воднем, м <sup>3</sup> /год	Продуктивність за киснем, м <sup>3</sup> /год	Питомі витрати електроенергії, кВт·год/м <sup>3</sup>
Ст.3 – Fe <sub>n</sub>					
31,5	0,48	0,015	0,26·10 <sup>-3</sup>	0,13·10 <sup>-3</sup>	4,07
	0,96	0,03	0,33·10 <sup>-3</sup>	0,16·10 <sup>-3</sup>	4,24
Ni – Fe <sub>n</sub>					
28,35	0,43	0,015	0,3·10 <sup>-3</sup>	0,15·10 <sup>-3</sup>	3,77
	0,86	0,03	0,42·10 <sup>-3</sup>	0,21·10 <sup>-3</sup>	3,92
08X18H10T – Fe <sub>n</sub>					
33,3	0,5	0,015	0,22·10 <sup>-3</sup>	0,11·10 <sup>-3</sup>	3,9
	1,0	0,03	0,28·10 <sup>-3</sup>	0,14·10 <sup>-3</sup>	4,03

2) для всіх значень  $\Theta$  концентрація  $c = c_\infty$  при  $r \rightarrow \infty$ .

Основні дані, які отримані експериментальним шляхом при дослідженні електрохімічної активності електродних пакетів, що містять наступне поєднання матеріалів: Ст.3 – Fe<sub>n</sub>, Ni – Fe<sub>n</sub>, 08X18H10T – Fe<sub>n</sub> представлені в таблиці 1 і на рис. 2, 3 [1 -3].

Аналіз результатів досліджень дозволив встановити наступні особливості режимів газоутворення на електродах:

- утворення водневої (кисневої) бульбашки найімовірніше на дефектах структури;
- число бульбашок, що утворюються на одному центрі зародження може досягати декількох (до 6-7) одиниць;
- має місце послідовне злиття декількох об'єктів в один;
- спостерігається дрейф бульбашки водню по поверхні електрода при його зростанні;
- можливий відтік газових бульбашок від поверхні з подальшим їх поверненням на електрод.

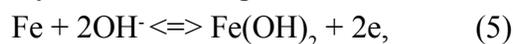
Крім того аналізуючи фізичну картину цього процесу слід відзначити, що газ, який виділяється на електроді частково блокує поверхню взаємодії металу з розчином електроліту, виключає ділянку цієї поверхні з процесу. Відрив від поверхні електрода бульбашки газу ініціює транспортування нових частинок до поверхні електрода, необхідних для продовження електрохімічного процесу. Процес газовиділення на електродах забезпечує інтенсивний конвективний тепломасообмін в міжелектродному просторі. Особливості формування газових бульбашок і кінетика їх зростання на електродах залежать від природи стану їх поверхні, наявності домішок в електроліті, а також щільності струму.

Зафіксована висока реакційна здатність електрохімічного виділення H<sub>2</sub> і O<sub>2</sub> з використанням електродного пакету Ni – Fe<sub>n</sub> свідчить про зменшення перенапруги на відповідних напівциклах. Мале перенапруження виділення водню (0,21 В) і кисню (0,06 В) [5] на пасивному електроді (Ni) дозволяє отримувати ці гази безпосередньо з самого початку перебігу реакції електрохімічного розкладання води і покращує енергетичні та динамічні показники системи.

З метою здешевлення конструкції шляхом заміни Ni проведено дослідження електрохімічної комірки з електродною парою 08X18H10T-Fe<sub>n</sub>. Як активний електрод застосовано спеціально розроблений пористий електрод з використанням гранульованого заліза. Пасивний електрод виготовлено з нержавіючої сталі 08X18H10T.

Зниження тривалості роботи напівциклів виділення водню і кисню пов'язано зі зменшенням кількісних характеристик активної речовини газопоглинаючого електрода приблизно на 20 % в порівнянні зі стандартним пористим залізом, отриманим методом індукційної плавки в інертній атмосфері. При цьому ця обставина не впливає на інтенсивність виділення H<sub>2</sub> (O<sub>2</sub>).

Аналізуючи вольт-амперну характеристику, представлену на рис. 2, слід зазначити, що підвищення напруги супроводжується поляризацією при окисленні активної маси електрода. Це явище викликане уповільненням дифузії іонів OH<sup>-</sup> зі збільшенням товщини шару заліза, що прореагувало, за таких реакцій



Найбільш полого ділянка першої області на рис. 2 знаходиться в інтервалі напруг 0,28 – 0,54 В (реакція (5)), друга полого область лежить в діапазоні напруг від 0,54 В до 0,7 В (реакція (6)).

При здійсненні циклів окислення і відновлення, кількість заліза, що використовувано в реакції газопоглинання, визначається глибиною його відновлення в поверхневих шарах активного електрода. Різниця між кількістю речовини пористого залізного електрода, що прореагувала, при підвищенні щільності струму від 0,015 до 0,03 А/см<sup>2</sup> становить  $\approx 4$  %. Це свідчить про зростання реакційного шару активного електрода (Fe(OH)<sub>2</sub>, Fe(OH)<sub>3</sub>), що призводить до деякого збільшення часу напівциклів окислення і відновлення.

При використанні електродів пористої структури змінюється механізм розподілу щільності струму по глибині пори. Внаслідок цього кінетика електрохімічного процесу для елементарної площадки електрода буде визначатися її геометричними координатами.

Дослідження з електрохімічних показників і кількості електрики в системах з розподіленими параметрами є важливими не тільки з теоретичних міркувань, а й з огляду на практично важливу характеристику процесу, яка пов'язана з оцінкою розсіючої здатності електролітів, що застосовується в лужних електролізерах.

В рамках макрооднорідної моделі для однієї електродної реакції при постійній в просторі і часі концентрації компонентів розчину розподіл потенціалів може бути описано рівнянням:

$$\frac{d^2u}{dx^2} = \rho \cdot s \cdot E(u), \quad (7)$$

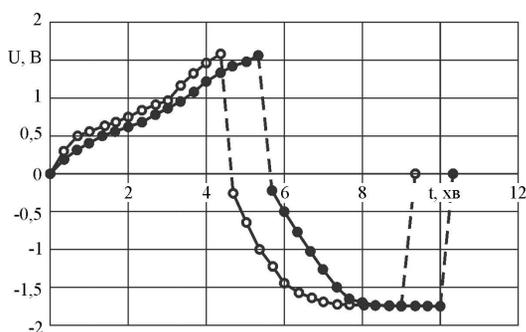
при граничних умовах

$$\left. \frac{du}{dx} \right|_{x=0} = 0, \quad J = -\frac{1}{\rho} \text{grad}u \Big|_{x=l}, \quad (8)$$

де  $u$  – потенціал поляризації;  $J$  – вихідна щільність струму;  $\rho$  – ефективне питомий опір;  $l$  – половина товщини електрода;  $E(u)$  – вольт-амперна залежність;  $s$  – питома поверхня одиниці об'єму електрода.

Аналізуючи розподіл струму по глибині пори встановлено, що в режимі постійного струму незалежно від його значення процес завжди наближається до поверхні, причому, чим вище значення щільності струму, тим менше стає частка кількості електрики, яка локалізується в глибині пори.

З метою оптимізації процесів газовиділення та спрощення систем живлення електролізної установки, було виконано цикл експериментальних досліджень з застосуванням дискретно-імпульсної подачі струму для здійснення електрохімічних процесів.



Густина струму: ● –  $j = 0,015 \text{ А/см}^2$ ; ○ –  $j = 0,03 \text{ А/см}^2$

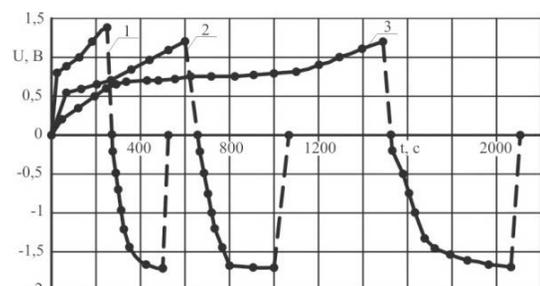
**Рис. 2.** Зміна напруги повного циклу виділення водню і кисню при електролізі з використанням електродного пакета 08X18H10T – Fe<sub>n</sub>

Відсутність даних про вплив форми струму при дискретно-імпульсній подачі енергії на кінетику цих процесів, зумовило необхідність дослідження зазначених факторів на реакції газоутворення при електрохімічному розкладанні води.

На рис. 3 наведені циклограми зміни напруги виділення водню і кисню з переривчастою подачею струму на водневих напівциклах з сквапністю відповідно 1,2 с (графік 2) та 1,5 с (графік 3).

Зафіксовано, що зростання часу знеструмлення від 1,2 до 3 секунд призводить до відповідного збільшення часу водневого напівцикла в 2,4 рази, при цьому подача струму на кисневий напівцикл відбувалася безперервно. Загальна кількість водню (кисню), що виділився, залишається незмінним і становить  $V_{H_2} = 15 \text{ мл}$  ( $V_{O_2} = 7,5 \text{ мл}$ ).

В результаті експериментальних досліджень встановлено, що імпеданс електрохімічної комірки передбачає наявність процесів перезарядки ємностей електрода при дії імпульсного струму. Як показали дослідження, подвійний електричний шар на межі електрода і електроліта має досить значну ємність і сягає 36 мкФ на 1 см<sup>2</sup> поверхні електрода. Крім того, протікання електрохімічних реакцій на електроді здійснюється лише після досягнення певного потенціалу і супроводжується нелінійною залежністю напруги від струму. Ця обставина викликає додаткові втрати в електрохімічній системі і не сприяє поліпшенню енергетичних



- 1 – подача струму безперервна на обох напівциклах;
- 2 – переривчата подача струму на водневих напівциклах 1,2 с і знеструмлення 1,2 с;
- 3 – переривчата подача струму на водневих напівциклах 1,5 с і знеструмлення 3 с

**Рис. 3.** Зміна напруги повного циклу виділення водню і кисню при електролізі з використанням електродного пакета 08X18H10T – Fe<sub>n</sub> (при густині струму  $j = 0,015 \text{ А/см}^2$ )

характеристик процесу. Цього небажаного явища можна уникнути, якщо одночасно з імпульсами прикласти постійну напругу. У проміжку між імпульсами фонові напруга не викликає струму в системі, так як його замало для проведення електрохімічної реакції. При цьому його дія виключає необхідність перезарядки і підтримує реакційно стан подвійного електричного шару. Використання постійної фонові напруги дозволяє практично повністю усунути непродуктивні джоулеві втрати. Аналіз свідчить, що для виключення побічних ефектів перезарядки подвійного шару тривалість імпульсу повинна задовольняти співвідношенню:

$$T \geq 100\tau_0$$

тобто тривалість імпульсу складатиме 10 мс ( $100\tau_0$ ) за умов підтримки заданої скважності.

У розглянутій технології в процесі електролізу гетерогенні реакції піддаються впливу тиску водню (кисню), що утворився. Зміни вільної енергії Гіббса визначено з урахуванням впливу тиску газів, що виділяються [3]

$$\Delta G = \Delta G_0 + RT \ln(P_2/P_1), \quad (9)$$

де  $\Delta G_0$  – енергія Гіббса в стандартному стані, кДж/кг;  $R$  – газова стала, Дж/(кг·К);  $T$  – температура, К;  $P_2, P_1$  – кінцевий і початковий тиск в апараті, атм.

Різниця між значеннями стандартної енергії Гіббса ( $\Delta G_0$ ) і з урахуванням зміни тиску ( $\Delta G_p$ ) становить  $\approx 3\%$ , що свідчить про незначний вплив підвищення тиску в зазначеному діапазоні на процес електролізу.

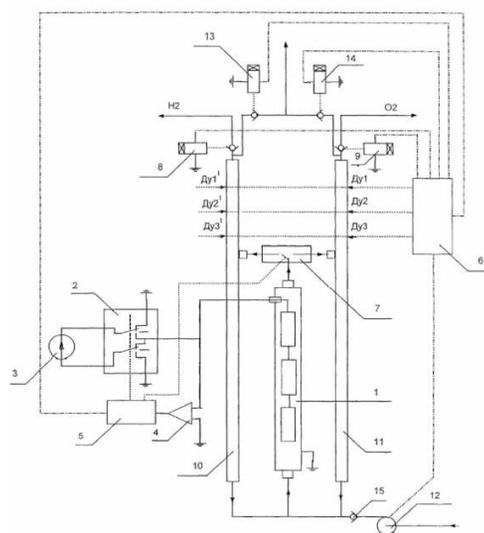
На рис. 4 надано принципову схему роботи одномодульної установки для реалізації способу з трьома послідовно підключеними електродними пакетами [6].

Активну масу газопоглинаючих електродів виготовлено з пористого заліза заданої структури (рис. 5).

Ємність реакційної камери кожного з модулів електролізера заповнювали 20% розчином їдкого калію у воді до густини 1,21 мг/л. Циклічний процес роздільного в часі генерування газів здійснювався автоматично системою керування електроживленням, з дотриманням режимних параметрів для безперервної роботи установки. Установка містила джерело постійного струму, електронний перемикач поляр-

ності електродного потенціалу, електронний компаратор контролю робочого діапазону напруг на електродах, електронний таймер контролю часу дегазації, блок керування і контролю, пристрої і механізми дотримання штатних режимів роботи установки.

Робочий тиск генерованих газів становить 0,1-20 МПа, який визначається характеристиками міцності корпусу модуля і газорідинних магістралей електролізера, а також розчинністю газів в електроліті. Густина стабілізованої



- 1 – електролізний модуль; 2 – перемикач полярності;
- 3 – джерело струму; 5 – таймер; 6 – блок керування;
- 7 – електромагнітний перемикач газорідинних потоків;
- 8, 9 – водневий і кисневий клапани; 10, 11 – водневий і кисневий сепаратор; 12 – живильний насос;
- 13, 14 – електромагнітні клапани з'єднання з атмосферою; 15 – зворотний клапан

Рис. 4. Принципова схема одномодульної електролізної установки

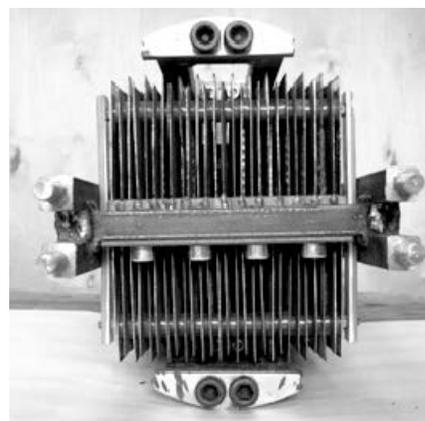


Рис. 5. Конструкція електродного пакету з використанням газопоглинаючого електрода

сили струму, яку було використано в системі живлення сягає  $200,0 \text{ A/m}^2$ . Оптимальні питомі витрати електроенергії у водневому циклі становили  $-0,88 \text{ кВт}\cdot\text{год}/\text{м}^3$ , а в кисневому циклі  $-3,28 \text{ кВт}\cdot\text{год}/\text{м}^3$ . Загальна питома витрата електроенергії для одержання газів не перевищує  $4,16 \text{ кВт}\cdot\text{год}/\text{м}^3$ . Виділені під високим тиском гази накопичувались в газобалонній системі зберігання.

Для підвищення продуктивності електролізера можливе збільшення послідовно з'єднаних електролізних модулів з пропорційним зростанням обсягів газів, які виділяються і зниженням теплових втрат. Оптимальне регулювання продуктивності газів на вимогу умов технологічного процесу або у випадках виведення з електричного ланцюга окремих модулів без переривання процесу генерації газів здійснювалось шляхом керування величиною струму в електричній системі згідно з обернено пропорційною залежністю від кількості підключених модулів.

### Обговорення результатів досліджень

Результати розрахунків свідчать, що при використанні традиційної електролізної техніки ФВ-500 ( $5,3 \text{ кВт}\cdot\text{год}/\text{м}^3$ ), СЕУ-20 ( $4,9 \text{ кВт}\cdot\text{год}/\text{м}^3$ ), Demag ( $4,5 \text{ кВт}\cdot\text{год}/\text{м}^3$ ) загальні витрати енергії на генерацію водню і кисню, з урахуванням компресорного устаткування, складають  $5,0-5,7 \text{ кВт}\cdot\text{год}/\text{м}^3$  [5]. Порівнюючи технічні характеристики розроблених безмембранних систем генерації водню, слід зазначити, що за своїм технічним рівнем, простоті монтажу та обслуговування, надійності і безпеки пропонується електролізна техніка перевершує відомі аналоги.

Слід відзначити, що розроблена в ІПМаш НАН України безмембранна технологія електролізного розкладання води на водень і кисень і створені зразки електролізної техніки, що забезпечує отримання газів з високим тиском, базуються на системному підході до інтеграції рецептур складу електродних матеріалів, запатентованих конструкціях електродних пакетів, силових струмоводів в електролізні комірки, електронних систем енергопостачання та управління та інших основних елементів, а також "ноу-хау" в області вибору режимів і електричних параметрів роботи електролізерів, дозволяють досягти наступні переваги в порівнянні

з відомими лужними електролізними установками [1-4]:

1. Отримання газів з високим тиском, обмеженим лише міцністю конструкційних елементів і розчинність газів в електроліті (до  $60-70 \text{ МПа}$ ).

2. Підвищення ефективності електролізних процесів і, як наслідок, ККД електролізера на  $17-20 \%$ .

3. Можливість досягнення поліпшених показників роботи електролізерів без використання в їх конструкціях дорогих матеріалів платинової групи.

4. Підвищена надійність експлуатації електролізних систем в режимах генерації газів з високим тиском.

Перераховані переваги визначаються наступними факторами, що впливають в разі застосування одного з електродів, який виготовлено з матеріалу, що хімічно реагує з киснем. Кінцева ємність цього електрода за кількістю сприймаемого кисню визначила необхідність введення циклічного окислювально-відновного процесу, що зумовило періодичність генерації газів в електролізній комірці. Цей факт, а також розроблена конструкція електролізера, що виключає одночасне виділення водню і кисню в електролізному осередку, дозволили відмовитися від розділових мембран між електродами. Відсутність розділових мембран призводить до зниження енерговитрат в міжелектродному просторі, що позитивно позначається на економічності та надійності роботи електролізера.

Застосування матеріалів електродів, що вступають у хімічну взаємодію з киснем на стадії виділення водню, знижує електричний потенціал процесу до  $\sim 0,5 \text{ В}$ . Електроенергія в даному процесі, є лише ініціюючим (пришвидшує процес) фактором окислення електрода. У цьому процесі практично відсутні поляризаційні ефекти на поверхні електрода, що теж покращує енергетичні показники процесу електролізу.

Підвищення температури і тиску в електролізній комірці відповідно до  $150-180^\circ\text{C}$  і  $20 \text{ МПа}$  також позитивно впливають на приелектродні поляризаційні процеси і електропровідність електроліту. В результаті залучення в процес генерації газів не тільки електрохімічної рушійної сили, а й хімічного потенціалу актив-

Порівняння характеристик розробленого в ІПМаш НАН України електролізера з промисловими аналогами

Позначення електролізера, організація, країна	Продуктивність за воднем, м <sup>3</sup> /год	Енергоспоживання кВт·год/м <sup>3</sup>	Робочий тиск, МПа	Маса, кг	Габаритні розміри, мм
ЕВТ-1.0-150, ІПМаш НАН України	1	3,9-4,1	1-15	1200	2000×1000×1850
ЭУ-2/3.2, ТОВ “Електролізні технології”, Росія	2	4,7	3,2	1300,	2000×1500×3200
BLUE LINE, “McPhy Energy”, France	1	6,2	0,4-0,8	–	–
P 1.5, McPhy Energy, France	1	7,4	0,3	265	940x540x1500
HySTAT™-A-1000Q-40-10, Hydrogenics Europe NV, Бельгія	10	192	6-10	2200	1700×2450×3160

ного електрода, забезпечується зниження споживаної електроенергії на отримання водню і кисню.

Нова технологія електрохімічного отримання водню і кисню високого тиску дозволяє відмовитися від використання розділових мембран, що сприяє підвищенню надійності генерації водню і кисню в діапазоні тисків 0,1–70 МПа і забезпечує зниження витрат електроенергії на виробництво 1 м<sup>3</sup> водню і 0,5 м<sup>3</sup> кисню до  $N = 3,9-4,0$  кВт·год/м<sup>3</sup> (відомі конструкції лужних електролізерів споживають від  $N = 4,3$  кВт·год/м<sup>3</sup>) без використання в конструкціях електродних пар рідкоземельних металів і металів Pt групи.

Таким чином, в результаті системної інтеграції інноваційних дизайнерських підходів до конструювання вузлів і агрегатів електролізерів з урахуванням рішень матеріалознавчих проблем і оптимізації режимних параметрів робочих процесів, забезпечено суттєву перевагу створених зразків техніки по комплексу енергетичних і експлуатаційних показників. Електролізне обладнання нового покоління легко адаптується до умов експлуатації систем, що використовують поновлювані джерела енергії [7, 8]. Тому особливий практичний інтерес представляють енерготехнологічні комплекси для отримання водню в електролізерах високого тиску в установках з фотоелектричними геліоперетворювачами, тому що в цьому випадку істотно спрощуються, а в деяких випадках повністю виключаються інверторні системи, призначені для приведення у відповідність па-

раметрів генеруємої електроенергії до вимог електроживлення електролізної установки, що підвищує ефективність експлуатації та знижує вартість обладнання.

## Висновки

1. Пропонована технологія передбачає циклічне генерування водню і кисню, що виключає необхідність використання розділових іонообмінних мембран. В результаті реалізації запропонованих технічних рішень забезпечується генерація газів з високим тиском і одночасно підвищуються надійність і безпека експлуатації енерготехнологічного обладнання.
2. З підвищенням напруги на електролізній комірці швидкість дифузії іонів ОН<sup>-</sup> знижується зі збільшенням товщини шару активного електрода (Fe(OH)<sub>2</sub>, Fe(OH)<sub>3</sub>), що прореагував. Різниця між кількістю речовини активного залізного електрода, що прореагувала, при щільності струму 0,015 і 0,03 А/см<sup>2</sup> становить  $\approx 4$  %.
3. Зміна вільної енергії Гіббса, з урахуванням збільшення тиску, відрізняється від стандартної приблизно на 3 %, що свідчить про незначний вплив підвищення тиску, до 20,0 МПа, на енергетичні процеси електролізу.
4. При використанні розробленої електролізної технології на генерацію 1 м<sup>3</sup> водню (H<sub>2</sub>) і 0,5 м<sup>3</sup> кисню (O<sub>2</sub>) витрачається  $\approx 3715$  Вт·год/м<sup>3</sup> енергії без урахування компримування. При цьому сумарна робота стиснення газів (H<sub>2</sub> і O<sub>2</sub>), в самому електролізному процесі, становить 285 Вт, за рахунок чого досягається істотна

економія енергетичних і матеріальних ресурсів як на стадії придбання основного обладнання, так і в процесі експлуатації електролізера високого тиску.

## REFERENCES

### [СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ]

1. Kleperis J., Solovey V., Vanags M. and et.al. *Self-sufficient pv-H<sub>2</sub> alternative energy objects*. Проблеми машиностроения. Харьков, 2016. Т. 19. № 4. С. 62–68.
2. Solovey V., Kozak L., Shevchenko A. and et.al. *Hydrogen technology of energy storage making use of wind power potential*. Проблеми машиностроения. Харьков, 2017. Т. 20. № 1. С. 62–68.
3. Solovey V., Zipunnikov M., Shevchenko A. and et.al. *Energy Effective Membrane-less Technology for High Pressure Hydrogen Electro-chemical Generation*. French-Ukrainian Journal of Chemistry. Kiev, 2018. Vol. 6. № 1. P. 151–156.
4. Solovey V.V., Fylenko V.V., Tinti F. and et.al. *Smart pv-H<sub>2</sub> grid energy complex*. Проблеми машиностроения. Харьков, 2017. Т. 20. № 3. С. 49–53.
5. Якименко Л.М., Модылевская И.Д., Ткачек З.А. *Электролиз воды*. М.: Химия, 1970. 264 с.
6. *Електролізна установка для одержання водню і кисню високого тиску: пат. 36714 Україна, МПК<sup>8</sup> С 25 В 1/02. № 200804679; заявл. 11.04.08; опубл. 10.11.08, Бюл. № 21. 5 с.*
7. Зипунніков М.М., Шевченко А.А., Воробйова І.О. *Вітро-водневий накопичувач енергії. Відновлювана енергетика та енергоефективність у ХХ столітті: матеріали ХVІІІ міжнар. наук.-практ. конф. (Київ, 27-29 вересня 2017)*. Київ: НТУ “КПІ”, 2017. С. 196–199.
8. Воробьева И.А., Шевченко А.А., Зипунников Н.Н. та ін. *Использование ветроэнергетических комплексов в инфраструктуре водородной энергетики*. Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров’я: матеріали ХХVІ міжнар. наук.-практ. конф. (Харків, 16-18 травня 2018 р.). Харків.: НТУ “ХПІ”, 2018. Ч. 2. С. 330.

## THE MEMBRANE-LESS HIGH PRESSURE HYDROGEN GENERATOR

Solovey V.V., Zipunnikov M.M., Shevchenko A.A., Vorobjova I.O., Semikin V.M.

The technology of cyclic generation of hydrogen and oxygen, eliminating the need for the use of separation ion-exchange membranes, is considered. Technological solutions have been developed to reduce the energy intensity of the process of producing hydrogen and high-pressure oxygen without the use of compressing devices. The basic principles of realization of the electrochemical method for producing hydrogen and high-pressure oxygen from water using materials of electrodes with variable valence are presented. Chemical activity of interaction of electrode pairs Ni-Fe, St.3-Fe and 08X18H10T-Fe with an aqueous solution of potassium hydroxide. The technological scheme of the laboratory stand fixing parameters of work of the electrolyzer is described. The optimal limits of the change of the voltage of the electrochemical reaction (0.3 – 1 V) were chosen, which makes it possible to minimize the specific costs of electric energy for the process of hydrogen and oxygen evolution at high pressure. The comparative characteristic of the developed electrolyzer with industrial analogues is given.

## ЗМІСТ

### Розділ 1. ОТРИМАННЯ ВОДНЮ

#### **ДОСЛІДЖЕННЯ І ОПТИМІЗАЦІЯ СИСТЕМ ОТРИМАННЯ ВОДНЮ ШЛЯХОМ ЗАСТОСУВАННЯ ЕЛЕКТРОЛІЗУ ВОДИ З ВИКОРИСТАННЯМ ЕНЕРГІЇ ВІТРУ, СОНЯЧНОЇ РАДІАЦІЇ ТА ГЕОТЕРМАЛЬНОЇ ЕНЕРГІЇ**

*Кудря С.О., Морозов Ю.П., Кузнєцов М.П.*

Інститут відновлюваної енергетики НАНУ, м. Київ-94, вул. Г. Хоткевича, 20А, geotherm@ukr.net

#### **РОЗРОБКА БІОТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВОДНЮ ПРИ МАКСИМАЛЬНІЙ ДЕСТРУКЦІЇ ХАРЧОВИХ ВІДХОДІВ 15**

*Таширевіч О.Б., Говоруха В.М., Гаврилюк О.А., Сіома І.Б., Матвєєва Н.А., Таширева Г.О., Ястремська Л.С., Белікова О.Ю.*

Інститут мікробіології і вірусології ім. Д.К. Заболотного Національної академії наук України, 03143, м. Київ, вул. Заболотного 154, tach2007@ukr.net

Національний Авіаційний Університет, проспект Космонавта Комарова 1, Київ, 02000

#### **РОЗРОБКА ЕНЕРГОАКУМУЛЮЮЧИХ РЕЧОВИН НА ОСНОВІ АЛЮМІНІЮ ТА МАГНІЮ, ЗДАТНИХ ВИДІЛЯТИ ВОДЕНЬ З ВОДИ ДЛЯ ЖИВЛЕННЯ ПАЛИВНИХ КОМІРОК 26**

*Манілевич Ф.Д., Пірський Ю.К., Данильцев Б.І., Куций А.В., Козін Л.Х.*

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, 03142, м. Київ, просп. Академіка Палладіна, 32/34, e-mail: fedor@ionc.kar.net26

#### **ОТРИМАННЯ ВОДНЮ ІЗ ВОДИ НА СВІТЛОЧУТЛИВОМУ АНОДІ РЕВЕРСИВНОЇ ПАЛИВНОЇ КОМІРКИ З ОПЦІЄЮ АКУМУЛЯЦІЇ ВОДНЮ ТА ГЕНЕРАЦІЇ ЕЛЕКТРИЧНОГО СТРУМУ 34**

*Ткаченко Т.В., Каменських Д.С., Євдокименко В.О., Корж Р.В., Кашковський В.І., Бортишевський В.А.*

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря НАН України, вул. Мурманська, 1, Київ-94, 02094, Україна, tv13ttv@gmail.com, kash54vik@gmail.com

#### **РОЗРОБЛЕННЯ ПРОЦЕСІВ КОНВЕРСІЇ ТВЕРДИХ ОРГАНІЧНИХ ВІДХОДІВ В ЗБАГАЧЕНІЙ ВОДНЕМ СИНТЕЗ-ГАЗ ДЛЯ ВІДНОВЛЮВАНО-ВОДНЕВОЇ ЕНЕРГЕТИКИ ТА ПАЛИВНО-КОМІРЧАНИХ ЕНЕРГЕТИЧНИХ УСТАНОВОК 46**

*Дудник О.М., Соколовська І.С.*

Інститут вугільних енерготехнологій НАН України, 04070, м. Київ, вул. Андріївська, 19, aldudnik@nas.gov.ua

#### **ОКСИДНІ КАТАЛІЗАТОРИ ПАРОВОГО РИФОРМІНГУ БІОЕТАНОЛУ ДЛЯ ОДЕРЖАННЯ ВОДНЮ З ВІДНОВЛЮВАНОЇ СИРОВИНИ 57**

*Долгіх Л.Ю., Столярчук І.Л., Старая Л.О., Пятницький Ю. І., Стрижак П.*

Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України, проспект Науки, 31, м. Київ, 03028, ldolgykh@inphyschem-nas.kiev.ua 57

**ФОТОЕЛЕКТРОХІМІЧНІ СИСТЕМИ З АКУМУЛЮВАННЯМ  
“СОНЯЧНОГО” ВОДНЮ 69**

*Колбасов Г.Я., Русецький І.А., Щербакова Л.Г., Солонін Ю.М.,  
Данилов М.О., Фоманюк С.С., Слободянюк І.О., Воробець В.С.*

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського Національної академії наук України,  
просп. Паладіна 32/34, 03680 Київ-142, Україна, E-mail: kolbasov@ionc.kiev.ua  
Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича Національної академії наук України,  
вул. Кржижановського 3, 03680 Київ-142, Україна, E-mail: larisa\_c@ukr.net

**ФОТОКАТАЛІТИЧНЕ ВИДІЛЕННЯ ВОДНЮ З ВОДНИХ РОЗЧИНІВ  
ВІДНОВЛЮВАНИХ ОРГАНІЧНИХ СУБСТРАТІВ ПІД ДІЄЮ ВИДИМОГО  
СВІТЛА ЗА УЧАСТЮ ГРАФІТОПОДІБНОГО НІТРИДУ ВУГЛЕЦЮ  
ТА ЙОГО НАНОКОМПОЗИТІВ З ШАРУВАТИМИ НІОБАТАМИ 77**

*Швалагін В.В., Гродзюк Г.Я., Коржак Г.В., Стрюк О.Л., Кучмій С.Я.*

Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України,  
03028, Київ, проспект Науки, 31, e-mail: stephan@ukr.net

**ПЛАЗМО-ПАРО-КИСНЕВА ГАЗИФІКАЦІЯ ДОННИХ МУЛІВ  
ТА ІНШИХ НЕБЕЗПЕЧНИХ ВІДХОДІВ 87**

*Жовтянський В.А.*

Інститут газу НАН України, м. Київ, 03113, вул. Дегтярівська, 39, zhovt@ukr.net

**БЕЗМЕМБРАННИЙ ГЕНЕРАТОР ВОДНЮ ВИСОКОГО ТИСКУ 99**

*Соловей В.В., Зіпунніков М.М., Шевченко А.А., Воробйова І.О., Семикін В.М.*

Інститут проблем машинобудування ім. А.М. Підгорного НАН України,  
61046, м. Харків, вул. Пожарського, 2/10, solovey@ipmach.kharkov.ua

## КВАНТОВОХІМІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ АТОМІВ АЗОТУ, ВКЛЮЧЕНИХ В СТРУКТУРУ ГРАФЕНОПОДІБНОГО КЛАСТЕРА, НА АДСОРБЦІЮ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВОДНЮ

Дем'яненко Є.М., Лобанов В.В., Гребенюк А.Г., Карпенко О.С., Картель М.Т.

Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України,  
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна, Demianenko\_en@ukr.net

### 1. Загальні проблеми водневої енергетики

На сьогоднішній день у зв'язку з виснаженням запасів викопних енергетичних ресурсів на основі сполук вуглецю все частіше, як альтернативний та відновлювальний енергетичний носій розглядається хімічно чистий молекулярний водень. Однак перехід на перспективну альтернативну енергетику неможливий без розробки надійних та економічно обґрунтованих методів добування, транспортування та зберігання водню у великих кількостях [1, 2].

Водень має найвищу теплотворну здатність на одиницю маси з усіх хімічних видів палива. Крім того, водень можна регенерувати з продуктів його згорання і він є екологічно чистим. Є дві причини, за якими водень не є основним паливом сьогоdnішнього споживання енергії. Перш за все, водень – це просто енергетичний носій. І, хоча він найпоширеніший елемент у Всесвіті, його треба отримати, оскільки на Землі він зустрічається, в основному, у вигляді води і вуглеводнів. Це означає, що для його отримання необхідно витратити інші енергоносії (нафту, електрику, газ) [3, 4].

Друга складність з воднем в якості енергоносія – його низька критична температура 33 К (тобто водень – газ при температурі навколишнього середовища). Для мобільних і в багатьох випадках також для стаціонарних застосувань важлива об'ємна і гравіметрична густина водню в матеріалі зберігання. Водень можна збе-

рігати з використанням п'яти різних методів і явищ [3]:

(1) газових балонів високого тиску (до 800 бар);

(2) в скрапленому стані в криогенних резервуарах (при 21 К);

(3) адсорбованим на матеріалах з великим питомою площею поверхні (при  $T < 100$  К);

(4) хімічно зв'язаним в ковалентних і іонних сполуках (при атмосферному тиску);

(5) в молекулах води, з яких він отримується при взаємодії з реакційно здатними металами, наприклад Li, Na, Mg, Al, Zn.

Найбільш поширеними системами зберігання є газові балони високого тиску з максимальним його значенням 20 МПа (200 бар). Вже розроблені нові легкі композитні циліндри, здатні витримувати тиск до 80 МПа (800 бар), і тому водень у газоподібному стані може досягати об'ємної щільності  $36 \text{ кг/м}^3$ , що приблизно в два рази менше, ніж для рідкому стану. Рідкий водень зберігається в криогенних резервуарах при 21,2 К при тиску навколишнього середовища. Через низьку критичну температуру водню рідкий водень можна зберігати тільки відкритих системах.

### 2. Літературні дані відносно фізичної адсорбції молекулярного водню

Іншим можливим способом зберігання є фізична адсорбція молекулярного водню на твердому тілі з високою питомою площею поверхні; наприклад з використанням молекуляр-

них сит [4]. Цей підхід добре підходить для метану, який також можна ефективно зберігати на активованих модифікаціях вуглецю. Однак для водню, для якого теплота адсорбції порівнянна з взаємодією Ван-дер-Ваальса, такий спосіб зберігання при температурі навколишнього середовища виглядає малоімовірним. З іншого боку, якщо молекула водню розпадається на два атоми і кожен із атомів Гідрогену, який при цьому отримується, хемосорбується, то енергія утвореного хімічного зв'язку зазвичай така, що неможливо десорбувати водень при значеннях температури і тиски прийнятних для навколишнього середовища.

Існує два можливих способу подолання цих труднощів. Перший полягає в зберіганні водню в адсорбері при 80 К. Згідно другого способу використовуються адсорбенти, для яких ізотеричні теплоти адсорбції значно вищі, типових значень для фізичної адсорбції (близько 15 кДж/моль).

В ідеалі адсорбент повинен мати високу ємність за воднем при кімнатній температурі, а також здатність швидко поглинати і виділяти водень. Для цього величина енергії взаємодії адсорбент- $H_2$  повинна складати близько 5 кДж/моль. Загальна проблема при фізичній сорбції водню полягає в тому, що енергія зв'язку водню з поверхнею занадто низька для того, щоб забезпечити задовільну сорбцію при температурах вище температури рідкого азоту. Основний напрямок пошуку ефективних сорбентів водню має бути пов'язаний з розробкою систем з більш високою енергією взаємодії поверхня –  $H_2$ .

### 3. Адсорбція молекулярного водню на вуглецевих матеріалах

Серед адсорбентів, які найбільш придатні для фізичної адсорбції молекулярного водню розглядаються вуглецеві нановолокна, вуглецеві нанотрубки та похідні графена.

Вуглецеві нановолокна (ВНВ) представляють собою шаруваті наноматеріали графіту. Сорбційна ємність за воднем при кімнатній температурі не модифікованих ВНВ досягала лише 0.7 % (мас.) при високому тиску порядку 10 МПа [5]. Для підвищення ємності за воднем використовують різні способи попередньої обробки і модифікації ВНВ. Так, їх активація водня-

ною парою призводить до суттєвого зростання їх питомої поверхні (від 116 до 1758  $m^2/g$ ). Сорбційна ємність за воднем може бути збільшена при цьому до 3.5 % (мас.), що відповідає покриттю 60 % поверхні воднем (77.3 К, 0.65 МПа).

В даний час до найбільш перспективних вуглецевих матеріалів для зберігання водню відносяться вуглецеві нанотрубки (ВНТ) [6–9], системи з високою щільністю мікропор, що представляють собою згорнуті листи графена. Зовнішні стінки ВНТ характеризуються більш слабкою системою р-електронів, і, внаслідок цього, більш низьким потенціалом поверхні для фізичної сорбції водню, ніж у плоского графена. Навпаки, внутрішні стінки мають більш високі потенціали: для адсорбційних центрів на внутрішній поверхні ВНТ відзначається досить висока енергія фізичної сорбції (до 30 кДж/моль). Це пов'язано з тим, що потенційні поля протилежних стінок перекриваються в силу дуже малого розміру мікропор (порівнянних з молекулярним), а це збільшує енергію взаємодії з адсорбованими молекулами в порівнянні з плоскою поверхнею.

В даний час для адсорбції водню використовують одностінні і багатостінні ВНТ. Істотним недоліком їх є застосування криогенних умов для фізичної сорбції. У одностінних нанотрубках ємність за воднем при атмосферному тиску досягає ~ 5 % (мас.) при 77 К і <1 % (мас.) при кімнатній температурі і високому тиску, а при використанні багатостінних нанотрубок -2.27 % (мас.) при 77 К і 0.3 % (мас.) при кімнатній температурі. Для зразка ВНТ з питомою поверхнею 2560  $m^2/g$  експериментально була досягнута ємність за воднем при 77 К 4.5 % (мас.). Слід зазначити, що максимально можлива площі поверхні ВНТ становить 2630  $m^2/g$ , що відповідає двосторонньому покриттю поверхні листа графена.

Інтерес до дослідження взаємодії водню з вуглецевими наноструктурами значно зріс з появою графена, так як для одношарового графена будь-який взаємодіючий з ним атом є адсорбованим атомом. Інтерес цей викликаний двома основними причинами: по-перше, при певній концентрації атомів водню в системі відбувається перехід напівметал-напівпровідник (в спектрі графена відкривається щілина);

по-друге, графен перспективний з точки зору водневої енергетики як зручний об'єкт для зберігання водню [10–13].

#### 4. Мета дослідження

Метою даної роботи є встановлення закономірностей взаємодії молекул водню з моделями графеноподібних площин, в яких декілька атомів Карбону заміщені на атоми Нітрогену.

#### 5. Об'єкти і методи дослідження

Усі розрахунки виконані методом теорії функціонала густини (DFT) з функціоналом B3LYP [14, 15] і базисним набором 6-31G(d,p) з використанням програми GAMESS (US) [16].

Для врахування дисперсійних внесків в енергію утворення міжмолекулярних комплексів [17, 18], які виникають при формуванні супрамолекулярних структур, застосована дисперсійна поправка Грімме – D3 [19, 20].

Вибір методу DFT з функціоналом B3LYP-D3 обумовлений тим, що його застосування потребує меншого часу в порівнянні з розрахунками, в яких використовується функціонали B97D чи wB97XD, при тому, що, як свідчать літературні данні [21], всі три функціонали дають зіставні результати щодо геометричних параметрів і енергії зв'язування для об'єктів, які подібні до розглянутих в роботі.

За моделі наночастинок графена взято поліароматичну молекулу (ПАР) коронену (Кор) та її нітрогеновмісні аналоги (рис. 1). Як свідчать результати оптимізації просторової будови нітрогеновмісних аналогів молекули Кор, для структури, що зображена на рис. 1, б повна енергія становить -954.5110171 ат.од., а для структур, наведених на рис. 1, б і з, -954.5289692 та -954.5344694 ат.од. відповідно. Аналіз величин повної енергії трьох нітрогеновмісних аналогів Кор засвідчив, що найнижче її значення буде для тієї молекули, у якої

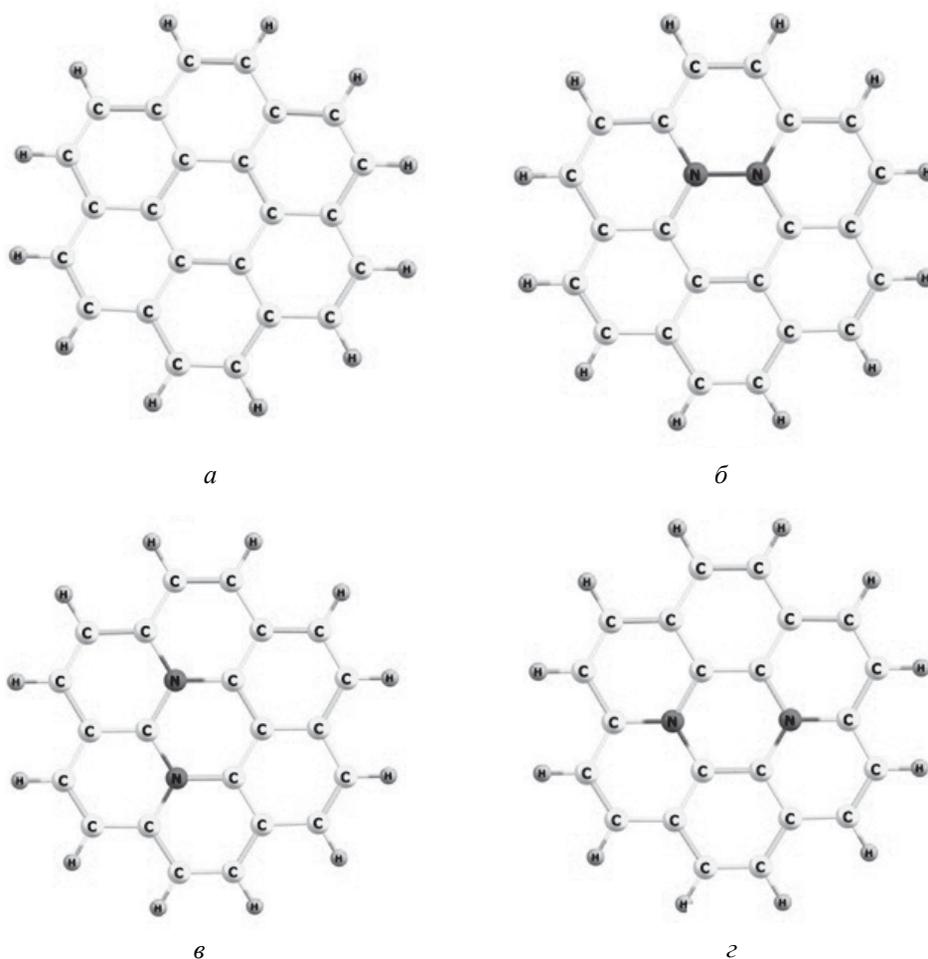


Рис. 1. Молекула коронена (а) та її Нітрогеновмісні аналоги, які моделюють графеноподібні наночастинки (б-г)

атоми Нітрогену розміщені в *para*-положенні один відносно одного (NN(1-4) Кор), в так званій піперазиновій конфігурації атомів Нітрогену (див. рис. 1, *з*).

Тому в подальших розрахунках було використано саме ці моделі графенових площин, тобто молекули Кор і NN(1-4) Кор. Крім того, для врахування впливу розмірного ефекту і місць локалізації атомів Нітрогену на енергію комплексоутворення молекулярного водню з моделями графенових площин, крім вище описаних (рис. 1, *а, з*), були задіяні ще дві ПАМ більшого розміру, які містять 52 і 94 атомів Карбону. Атоми Нітрогену розміщувались як в центральній частині ПАМ (рис. 2, *а і б*), так і на їх периферії.

Рівноважні просторові структури молекул реагентів, утворених комплексів та продуктів дисоціативної хемосорбції молекули водню знайдено мінімізацією норми градієнту повної енергії. Стаціонарність точок, що відповідають мінімумам енергії досліджених структур доведено відсутністю від'ємних власних значень відповідних матриць Гессе (матриць силових констант) [22].

## 6. Результати і обговорення

### 6.1. Фізична адсорбція молекулярного водню на графеноподібній площині

Досліджуючи здатність до фізичної адсорбції молекул Кор і NN(1-4) Кор, важливо для початку порівняти для цих двох структур енергії граничних орбіталей, значення яких характеризують електронодонорну і електроноакцепторну здатності молекул, а отже визначають напрямок перенесення електронної густини між адсорбентом і адсорбатом. Для молекули Кор (рис. 3, *а*) енергія верхньої зайнятої молекулярної орбіталі (ВЗМО) має на 2.79 еВ нижче значення за аналогічну величину для молекули NN(1-4) Кор і становить -5,52 еВ. Це свідчить про меншу електронодонорну здатність молекули Кор у порівнянні з молекулою NN(1-4) Кор (рис. 3, *б*), для якої енергія ВЗМО становить -2,73 еВ. Електроноакцепторна здатність молекули визначається енергією її нижньої вакантної молекулярної орбіталі. Для молекули Кор вона становить -1.40 еВ, а для молекули NN(1-4) Кор ця величина на 0.29 еВ нижча і

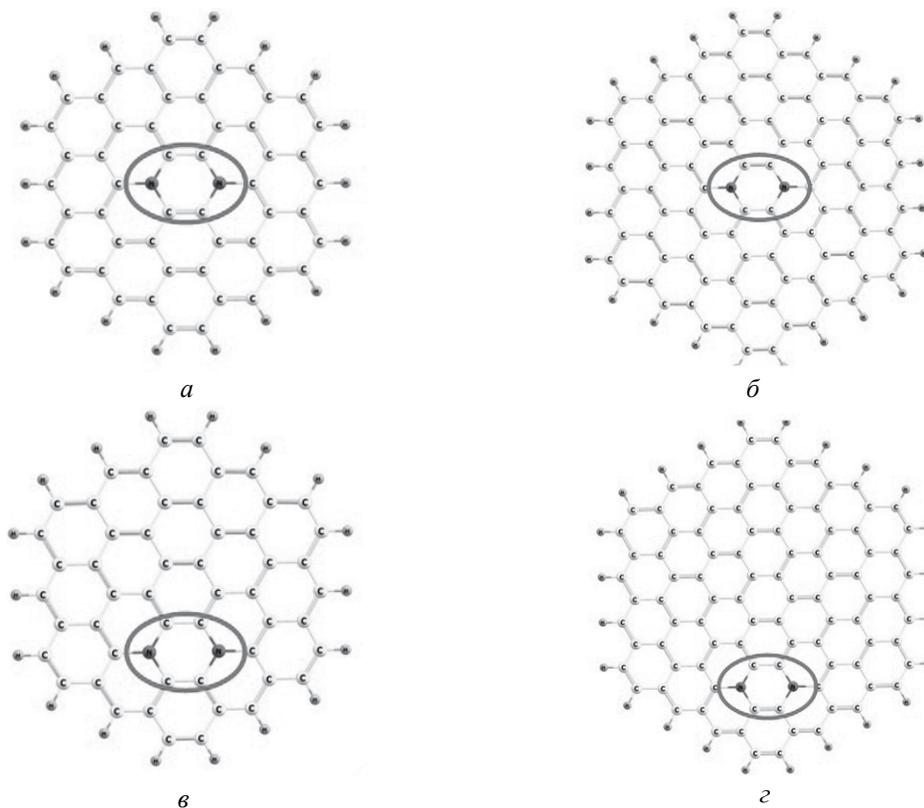


Рис. 2. ПАМ  $C_{54}H_{18}$  та  $C_{96}H_{24}$  з різною локалізацією в них атомів Нітрогену (виділено овалами): *а і б* – в центральній частині кластерів, *в і з* – на їх периферії

складає -1.69 еВ. Тому є всі підстави стверджувати, що електрооакцепторна здатність графеноподібної площини з наявними атомами Нітрогену є вищою у порівнянні з площиною, яка складається виключно з атомів Карбону, що узгоджується з літературними даними [23].

Аналіз розподілу зарядів на атомах молекули Кор і її нітрогенвмісного аналога свідчить, що заміна атомів Карбону на атоми Нітрогену істотно впливає на розподіл зарядів на атомах Карбону, що обумовлює відмінні адсорбційні властивості молекули NN(1-4) Кор в порівнянні з молекулою Кор. Зокрема, в молекулі Кор заряди на всіх атомах Карбону центрального гексагону приблизно однакові і становлять -0,013 ат.од. (див. рис. 3, а). При заміні атомів Карбону на атоми Нітрогену на останніх в молекулі NN(1-4) Кор зосереджується значний негативний заряд величиною -1,112 ат.од., а на атомах Карбону – значний позитивний заряд, який становить +0,385 ат.од. Тому, слід очікувати, що саме атоми Карбону центрального

гексагона, які є сусідніми з атомами Нітрогену, будуть взаємодіяти з молекулою водню.

В результаті оптимізації просторової структури адсорбційних комплексів молекули водню з молекулами Кор (а) та її нітрогенвмісним аналогом встановлено, що для них за будовою, найбільш ймовірними міжмолекулярними комплексами є ті, в яких молекула  $H_2$  розташовується перпендикулярно до графеноподібних площин. У комплексі з молекулою Кор найменша відстань від атома Карбону поверхні до найближчого атома Гідрогену адсорбованої молекули водню становить 0,26 нм (див. рис. 3, б), а в комплексі з NN(1-4) Кор ця величина є більшою і сягає 0,33 нм. Це може свідчити про слабше нековалентне зв'язування молекули  $H_2$  з нітрогенвмісною графеноподібною площиною. Дійсно, аналіз енергетичних характеристик фізичної адсорбції молекули водню показав, що для нітрогенвмісної графеноподібною системи енергія фізичної адсорбції становить -7,5 кДж/моль і вона є меншою приблизно на

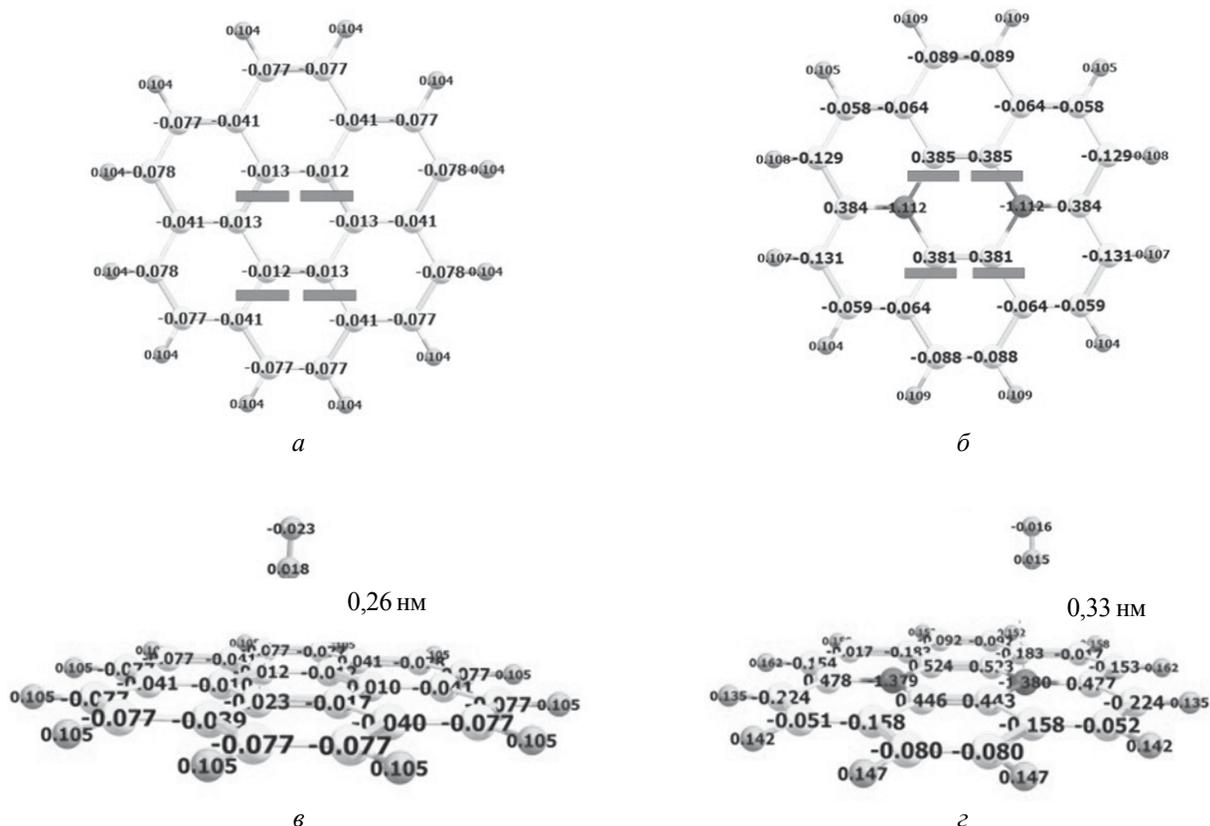


Рис. 3. Рівноважні просторові структури і розподіл заряду в молекулах Кор (а) і NN(1-4) Кор піперизиноподібної конфігурації (б), структура комплексів фізично сорбованої молекули  $H_2$  з молекулами коронена (в) та її нітрогенвмісним аналогом (г) NN(1-4) Кор

2 кДж/моль, ніж для комплексу з молекулою Кор, енергія адсорбції для якого є -9,9 кДж/моль. Із розподілу зарядів на атомах Гідрогену адсорбованої молекули водню в адсорбційних комплексах (рис. 3, в і г) видно, що в обох міжмолекулярних комплексах у результаті фізичної адсорбції відбувається перенесення електронної густини з графеноподібних площин до молекули водню. В комплексі з молекулою Кор (див. на рис. 3, в,) молекула водню набуває заряду -0,005 ат.од, а для міжмолекулярного комплексу з NN(1-4) Кор від'ємний заряд на молекулі адсорбата значно менший, і становить -0,001 ат.од. Це узгоджується з величинами енергії ВЗМО (які наведені вище) в молекулах Кор та NN(1-4) Кор, про те, що здатність до перенесення електронної густини з молекули коронену є більшою, ніж для її нітрогеновмісного аналога.

### 6.2. Дисоціативна хемосорбція молекулярні водню на графеноподібній площині

Наступною стадією перетворення фізично сорбованої молекули  $H_2$  на поверхні переважної більшості вуглецевих матеріалів є її розпад на два атоми Гідрогену, які можуть зв'язуватися з різними атомами Карбону модельних молекул. При цьому може утворитись значна

кількість різних продуктів реакції однакового бруто-складу. Найнижчою енергією серед них володіє та, в якій атоми Гідрогену зв'язані з атомами Карбону, що є сусідніми до атомів Нітрогену, як показано на рис. 4.

При дослідженні впливу розміру графеноподібного кластера на енергетику хемосорбції водню, крім молекули Кор були задіяні ПАМ  $C_{54}H_{18}$  та  $C_{96}H_{24}$ . Отримані результати вказують на те, що, не залежно від розміру ПАМ, величина енергії хемосорбції в усіх випадках має позитивне значення і становить більше 100 кДж/моль. Слід зазначити, що в даному випадку енергія взаємодії залежить також і від місця розміщення зв'язків  $C-H$  над площиною молекули (див. рис. 5).

При аналогічних дослідженнях впливу розміру ПАМ NN(1-4) Кор на енергію дисоціативної хемосорбції молекули  $H_2$  з'являється ще один фактор, а саме положення атомів Нітрогену, які можуть бути віднесені як до центральної частини, так до периферії молекул, що розглядаються.

З рис. 6, на якому наведені отримані результати видно, що величина енергії хемосорбції молекули водню залежить розміру моделі, положення атомів азоту і, здебільшого, має від'ємні значення, що свідчить про самочинність відповідного процесу.

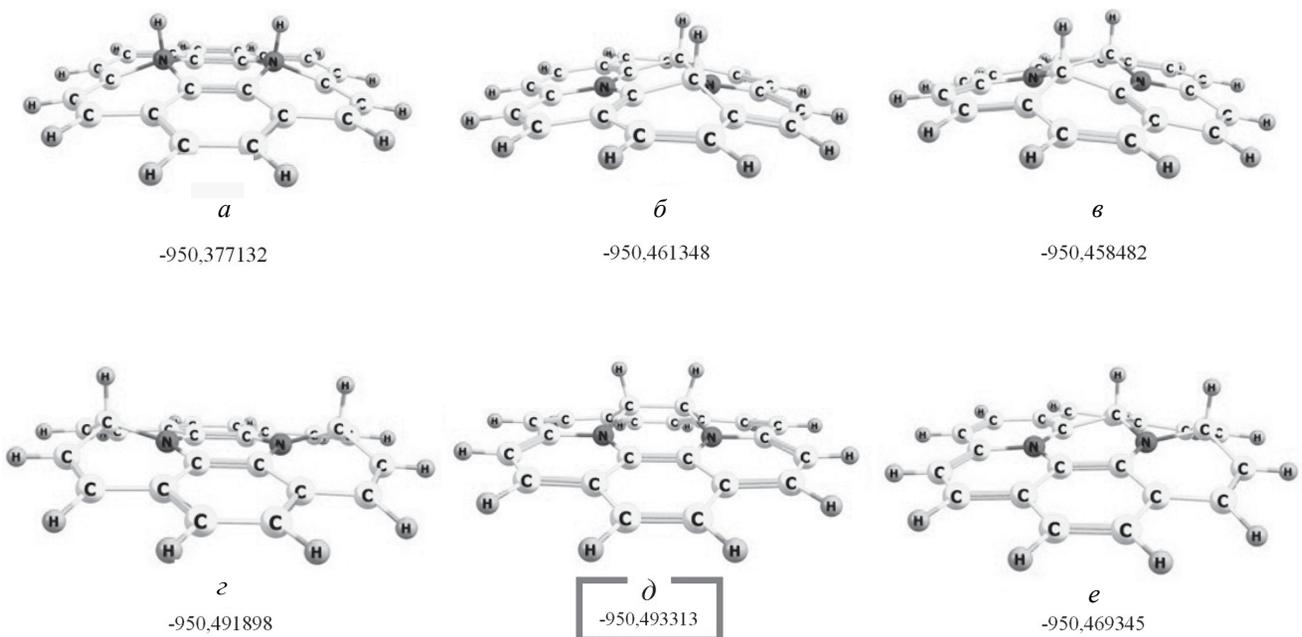


Рис. 4. Рівноважна просторова структура найбільш ймовірних комплексів, утворених при дисоціативній хемосорбції молекули  $H_2$  при її взаємодії з азотовмісною ПАМ NN(1-4) Кор

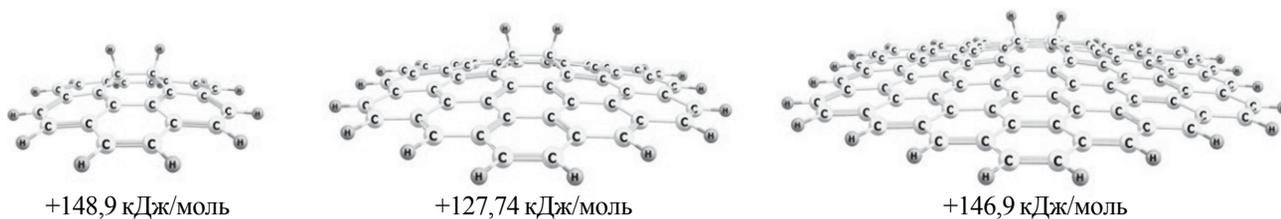


Рис. 5. Рівноважні структури та енергії дисоціативної хемосорбції молекули  $H_2$  на моделях графеноподібного шару

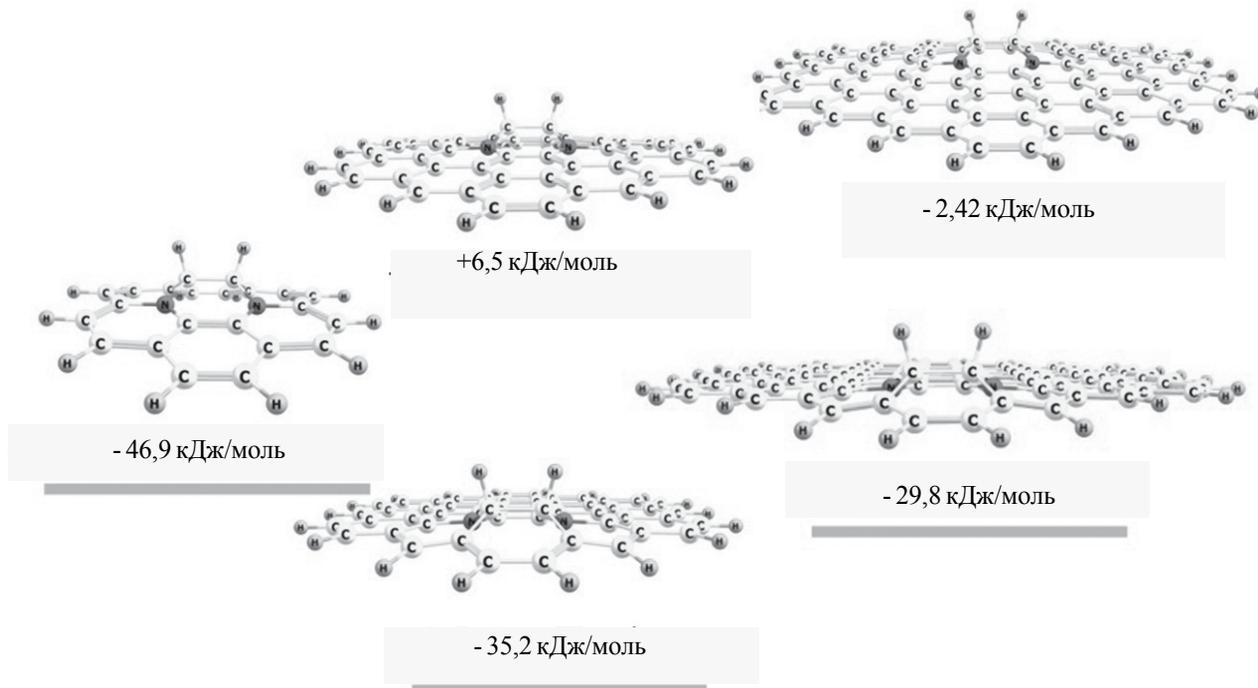


Рис. 6. Рівноважні структури та енергії дисоціативної хемосорбції молекули  $H_2$  на моделях графеноподібного шару, які містять впроваджені атоми Нітроген

## 7. Висновки

1. Аналіз результатів квантовохімічних розрахунків засвідчив про екзотермічність дисоціативної адсорбції молекулярного водню на нітрогеновмісних графеноподібних матеріалах, а також про можливість десорбції атомарного водню з їх поверхні при подальшій рекомбінації в газовій фазі. В той же час, для моделей чистого графеноподібного шару розрахункові дані свідчать про неможливість хімічної хемосорбції молекулярного водню.

2. Без повного аналізу результатів всіх можливих розміщень пари атомів Гідрогену при їх зв'язуванні азотовмісними поліароматисними молекулами можна зазначити, що дисоціативна хемосорбція молекули водню термодинамічно більш ймовірніша на периферії модельних молекул, ніж в їх центрі.

## REFERENCES

### [СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ]

1. Баклицкая-Каменева О. Водородная энергетика обречена на успех. *Российские нанотехнологии* 2009; 84: 14-19.
2. Тарасов Б.П., Лотоцкий М.В. Водородная энергетика: прошлое, настоящее, виды на будущее. *Рос Хим Ж* 2006; L: 5-18.
3. Zuttel A. *Hydrogen storage methods. Naturwissenschaften* 2004;91:157-172.
4. Ross D.K. *Hydrogen storage: The major technological barrier to the development of hydrogen fuel cell cars. Vacuum* 2006; 80:1084-1089.
5. Chambers A, Park C, Baker R.T.K. and et al. *Hydrogen storage in graphite nanofibers. J Phys Chem B* 1998; 102: 4253-4256.
6. Богданова Д.А., Булярский С.В. Моделирование химической адсорбции углеродными нанотрубками. *Физика твердого тела* 2013; 55: 514-518.
7. Murata K.K., Kaneko K. *Adsorption mechanism of supercritical hydrogen in internal and interstitial nano-spaces of single-wall carbon nanohorn assembly. J Phys Chem B* 2002; 106: 1132-1138.

8. Gayathri V., Geetha R. *Hydrogen adsorption in defect carbon nanotubes. Adsorption* 2007; 13: 53-59.
9. Dillon A.C., Jones K.M., Bekkedalh T.A. and et al. *Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes. Nature* 1997; 386: 377-380.
10. Мурюмин Е.Е., Томилин О.Б. *Адсорбция на графеновой поверхности углеродных нанотрубок и их энергетический спектр. Физика твердого тела* 2006; 46: 563-571.
11. McKay H., Wales D.J., Jenkins S.J. and et al. *Hydrogen on graphene under stress: Molecular dissociation and gap opening. Phys Rev B* 2010; 81: 075425-075429.
12. Lee H., Ihm J., Cohen M.L. and et al. *Calcium decorated carbon nanotubes for high capacity hydrogen storage: First principles calculations. Nano Letters* 2010; 10: 793-798.
13. Ao Z.M., Peeters F.M. *High-capacity hydrogen storage in Al-adsorbed graphene. Phys Rev B* 2010; 81: 205406-205410.
14. Becke A. D. *Density functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. J Chem Phys* 1993; 98: 5648-5652.
15. Lee C., Yang W., Parr R. G. *Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. Phys Rev B* 1988; 37: 785-789.
16. Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A. and et al. *General atomic and molecular electronic structure system. J Comput Chem* 1993; 14: 1347-1363.
17. Jackson K., Jaffar S. K., Paton R. S. *Computational Organic Chemistry. Annu Rep Prog Chem, Sect B: Org Chem* 2013; 109: 235-255.
18. Hutchison G. R., Ratner M. A., Marks T. J. *Intermolecular Charge Transfer between Heterocyclic Oligomers. Effects of Heteroatom and Molecular Packing on Hopping Transport in Organic Semiconductors. J Am Chem Soc* 2005; 127: 16866-16881.
19. Grimme S., Ehrlich S., Goerigk L. *Effect of the Damping Function in Dispersion Corrected Density Functional Theory. J Comput Chem* 2011; 32: 1456-1465.
20. Grimme S. *Density functional theory with London dispersion corrections. Wires Comput Mol Sci* 2011; 1: 211-228.
21. Alrawashdeh A.I., Lagowski J.B. *The role of the solvent and the size of the nanotube in the non-covalent dispersion of carbon nanotubes with short organic oligomers – a DFT study. RSC Adv* 2018; 8: 30520-30529.
22. Wales D. J., Berry R. S. *Limitations of the Murrell-Laidler theorem. J Chem Soc Faraday Trans* 1992; 88: 543-544.
23. Voitko K., Tóth A., Demianenko E. and et al. *Catalytic performance of carbon nanotubes in H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> decomposition: Experimental and quantum chemical study. J Colloid Interf Sci* 2015; 437: 283-290.

## QUANTUM CHEMICAL STUDY ON THE EFFECT OF NITROGEN ATOMS INSERTED INTO THE STRUCTURE OF GRAPHE-LIKE CLUSTER ON THE ADSORPTION OF MOLECULAR HYDROGEN

Demianenko E.M., Lobanov V.V., Grebenyuk A.G., Karpenko O.S., Kartel M.T.

By the method of density functional theory with the exchange-correlation functional B3LYP, the basis set of 6-31G(d,p) and the Grimme dispersion correction, the features of the interaction between hydrogen molecule and models of graphene-like planes where several carbon atoms are replaced by nitrogen atoms has been studied. It has been shown that on a graphene plane built exclusively of carbon atoms, hydrogen molecule is exclusively physically absorbed. If the graphene plane contains introduced nitrogen atoms, then, after physical adsorption, its further dissociative chemisorption with subsequent binding of hydrogen atoms formed occurs. The data obtained due to quantum chemical calculations allow us to assert that nitrogen-containing derivatives of graphene can be considered as quite effective adsorbents of molecular hydrogen.

## РОЗРОБКА ДЖЕРЕЛ ВОДНЮ ДЛЯ ПАЛИВНИХ КОМІРОК

Щур Д.В., Боголепов В.О., Савенко О.Ф., Матисіна З.А.,  
Золотаренко Ол.Д., Золотаренко Ан.Д., Золотаренко О.Д.,  
Мелешевич К.А., Камінецька О.А., Копилова Л.І., Шапошнікова Т.І.

Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України  
dmitry.schur@gmail.com, shurzag@ipms.kiev.ua

### Вступ

Використання водню в енергетиці сьогоднішнього дня та в майбутньому є основоположним моментом. Всі основні напрямки розвитку енергетики передбачають або вже реалізують застосування цих систем. Для атомної енергетики це пов'язано зі створенням термостабільних сповільнювачів та конструкційних матеріалів спеціального призначення, для термоядерної енергетики – з поведінкою так званої першої стінки термоядерних реакторів, для водневої енергетики – зберіганням, транспортуванням і отриманням водню. Водень є найбільш ефективним сповільнювачем швидких і теплових нейтронів, особливо при високій об'ємній концентрації в матеріалі атомів водню, тобто при високому значенні відношення кількості атомів водню до числа атомів металу з урахуванням термостійкості гідриду.

Успішне вирішення задачі організації технічно і економічно ефективного зберігання та транспортування водню буде сприяти подальшому прогресу водневої енергетики [1-4]. Через надзвичайно низьку щільність водню ( $-0,09 \text{ кг/м}^3$ ) для рентабельного зберігання потрібно збільшити його щільність компримуванням до сотен атмосфер, охолодженням нижче температури кипіння (20 К) або зв'язуванням із середовищем зберігання. У перших двох підходах молекули водню не взаємодіють із середовищем, в третьому – водень зв'язується з матеріалом зберігання.

В даний час промислово освоєні методи зберігання водню в стислому газоподібному і в рідкому станах. Перевага балонного зберігання водню – простота і відсутність енерговитрат на

видачу газу, недолік – високі енерговитрати на компримування. Основний недолік криогенного методу зберігання водню – високі витрати енергії на скраплення. Добре опрацьовані способи зберігання водню під тиском в скляних мікро сферах і в криогенних посудинах, а також в адсорбованому стані. Однак ці способи досить енерговитратні, а максимальні водородоємності запропонованих для зберігання водню цеолітів, вуглецевих матеріалів і металлоорганічних каркасів складають до 1 мас. % при 300 К і до 4,5 мас.% при 77 К, що недостатньо для широкого застосування [5].

Всі матеріали для зберігання хімічно пов'язаного водню можна розділити на дві групи: 1 – речовини, що містять у своєму складі водень і здатні в певних умовах виділяти його, 2 – енергоакумуляуючі сполуки, здатні генерувати водень в процесі взаємодії з водою. За типом хімічного зв'язку сполуки водню поділяються на три класи, що істотно розрізняються за фізико-хімічними властивостями. У іонних сполуках водень присутній у вигляді гідрид-аніону  $\text{H}^-$ , а метал – у вигляді катіона (типів представники – гідриди лужних і лужноземельних металів). “Щільність упаковки” атомів металу в іонних гідридах вище, ніж у вихідних металах, тому гідридоутворення супроводжується стисненням металевої матриці. Іонні гідриди можуть утворювати комплексні сполуки з іншими, ковалентними гідридами, наприклад  $\text{Li}[\text{AlH}_4]$  і  $\text{Na}[\text{BH}_4]$ . Комплексні гідриди не підходять для оборотного зберігання водню, за винятком алюмогідриду натрію ( $\text{NaAlH}_4$ ), який в присутності каталізаторів може оборотно десорбувати водень. Всі водневі сполуки неметалів ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$  і т.п.)

і деяких металів ( $\text{AlH}_3$  і  $\text{BeH}_2$ ) формально можна віднести до ковалентних гідридів.

У металевих гідридах водень віддає свій електрон в зону провідності металу, тим самим реалізується металевий тип зв'язку. Металеві гідриди, склад яких часто нестехіометричний, що утворюють майже всі перехідні метали, оборотно реагують з воднем, але стабільність гідридів може змінюватися в широких межах.

Системи “метал – водень” цікаві як з наукової, так і з прикладної точки зору. Простота електронної будови, малі маса і геометрична величина атомів водню роблять системи “метал – водень” виключно цікавими для вивчення широкого спектру проблем сучасної фізики хімії твердого тіла. Велика рухливість водню в металах робить ці системи унікальними при вивченні дифузії, явищ атомного переносу при фазових перетвореннях. Водень, впроваджений в метал, може радикально змінити властивості останнього. Крім водневої крихкості, що призводить до зниження міцності і деформації ґратки металів і сплавів, присутність водню може викликати різні фізичні ефекти, такі як надпровідність та ін. Іншим важливим прикладом є зміна магнітних властивостей. Інтерес до гідридів перехідних металів викликано також використанням їх як відносно простих модельних об'єктів для вивчення природи хімічного зв'язку, а в прикладному плані в якості накопичувачів водню та електродів електрохімічних систем.

Багатокомпонентність гідридних систем забезпечує можливість створення накопичувачів з регульованим вмістом водню і роботу при заданих термодинамічних умовах. Планомірне вивчення гідридних систем розширює область їх використання.

Теоретичне дослідження процесу впорядкування водневих систем дозволяє визначити ступінь упорядкованості сплаву в залежності від його складу і температури, концентраційну залежність температури фазового переходу порядок-безлад, а також можливий вплив складу і термообробки на різні практично важливі властивості сплавів.

Крім того моделювання, конструювання та виготовлення накопичувачів водню для паливних комірок є одним із основних завдань сьогодення.

Перспективними в цьому напрямі є лантан-нікелеві системи типу  $\text{AB}_5$  на основі сплаву  $\text{LaNi}_5$ , в якому атоми лантану можуть бути частково заміщені атомами рідкісноземельних металів:  $\text{R} = \text{Nd}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Er}, \text{Y}, \text{Gd}$ , а атоми нікелю атомами металів:  $\text{Me} = \text{Al}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Si}$ . Такі добавки можуть сприяти підвищенню стабільності структури, збільшенню воднеємності, зниженню вартості матеріалу і поліпшенню інших службових характеристик. Прикладами таких систем є гідриди  $\text{LaNi}_4\text{AlH}_5$ ,  $\text{La}_2\text{Ni}_9\text{AlH}_{10}$ ,  $\text{LaNi}_{4.5}\text{Co}_{0.5}\text{H}_{8.8}$ ,  $\text{LaNi}_3\text{Co}_2\text{H}_5$ ,  $\text{La}_{0.8}\text{Er}_{0.2}\text{Ni}_5\text{H}_6$ ,  $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Ni}_5\text{H}_6$  в яких концентрація водню порівнянна з концентрацією атомів металу та перевищує її.

Метою даної роботи є пошук оптимальних схемних і конструктивних рішень і створення макетного зразка накопичувача водню, що забезпечував би воднем високої чистоти паливні елементи.

## 1. Експериментальне обладнання

Зазвичай водень-сорбційну ємність вимірюють волюметрично на установках типу Сівертса. Цей загальновідомий метод досить точний, поки ми оперуємо із зразками водень-сорбуючих матеріалів, що мають певну щільність. В іншому випадку, особливо, якщо питома щільність низька, невизначеність значення може вносити дуже великий внесок у похибку визначення водень-сорбційної ємності.

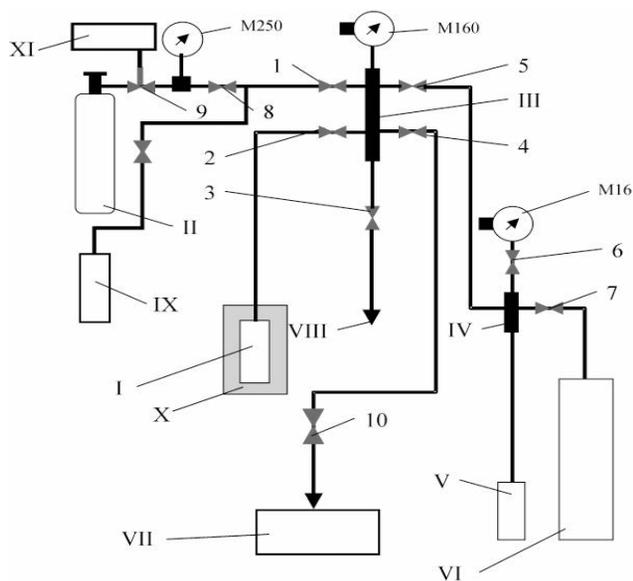
Експериментальна установка, виготовлена на підставі проведених оціночних розрахунків та аналізу літературних джерел, призначена для вивчення водень-сорбційних характеристик, переважно вуглецевих матеріалів і композитів на їх основі, що мають низьку питому щільність, волюметричним методом в діапазоні тисків 0.01-30 МПа  $\text{H}_2$  і температур, починаючи з точки кипіння рідкого азоту і закінчуючи нагріванням до 1273 К (рис. 3.1).

Конструктивно обладнання являє собою газову систему високого тиску, що складається з розподільних трубопроводів, головного колектору та колектору низького тиску, двох буферних ємностей для ступеневого скидання газу, реактору з системою нагріву, а також металогідридного накопичувача-компресора водню (рис. 2).

Об'єм порожнього реактору, а також об'єм з'єднувальних систем капілярних трубопроводів, були ретельно визначені шляхом напуску водню з каліброваного системного об'єму –



Рис. 1. Загальний вигляд установки по вивченню водень-сорбційних властивостей

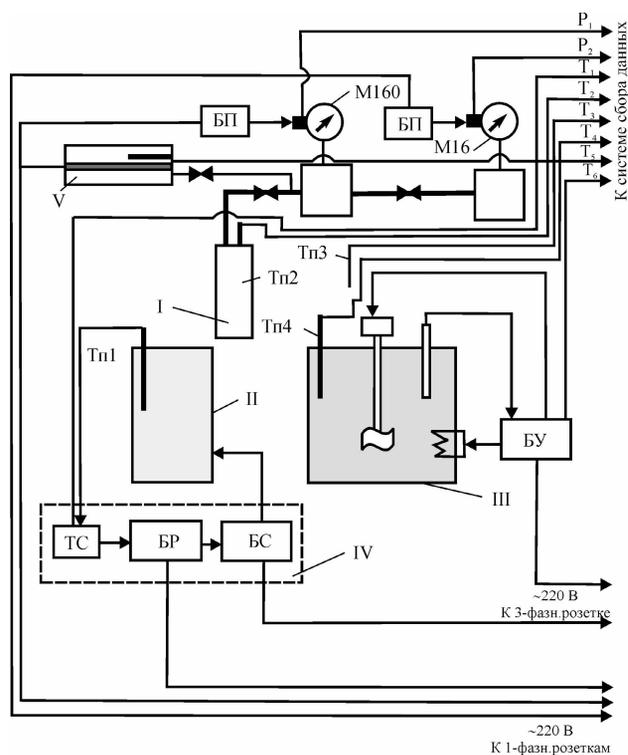


I – експериментальний реактор; II – балон зі стисненим воднем технічної чистоти; III – головний колектор; IV – колектор низького тиску; V – буферна ємність 50 см<sup>3</sup>; VI – буферна ємність 300 см<sup>3</sup>; VII – вакуумна система; VIII – магістраль скидання в атмосферу; IX – металогідридний накопичувач/компресор ємністю 220 л водню; X – термостат; XI – заправний порт; M250 – манометр стрілочний високого тиску (до 25 МПа); M160 – датчик мембранний високого тиску (до 16 МПа); M16 – датчик мембранний низького тиску (до 1.6 МПа); 1-8 – вентилі водневі; 9 – натікатель водню; 10 – вентиль вакуумний.

Рис. 2. Газова схема установки

середньоквадратичне відхилення, відповідне помилці у визначенні об'єму – менше ніж  $\pm 0.01$  см<sup>3</sup>. Об'єм порожнього реактору з капілярним трубопроводом становить 9.5 см<sup>3</sup>. Контроль тиску здійснюється за допомогою мембранних датчиків високого (до 16 МПа) і низького (до 1.6 МПа) тиску з метою наближення робочого тиску до верхньої межі діапазону вимірювань (рис. 3). Точність вимірювань становить 0.15 %. Вибрані датчики тиску дозволяють легко інтегруватися в систему управління.

Температурний режим реактору забезпечується піччю, режим нагріву якої задається і регулюється прецизійним програмним термо-регулятором РИФ-101. Контроль температури зразку всередині реактору та нагрівального



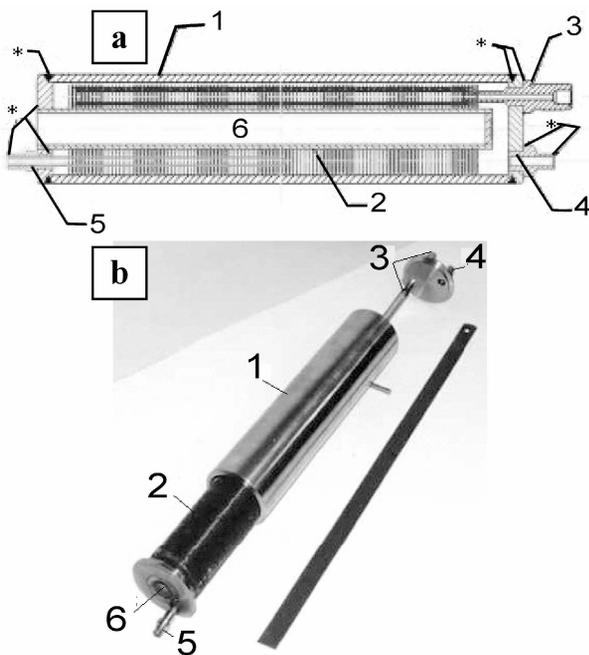
I – експериментальний реактор; II – піч; III – термостат для термостатування реактору; IV – прецизійний програмний термо-регулятор РИФ-101; V – металогідридний накопичувач/компресор водню; M160 – датчик мембранний високого тиску (до 16 МПа); M16 – датчик мембранний низького тиску (до 1.6 МПа); ТП1, ТП2, ТП3, ТП4, ТП5, ТП6 – термоелектричні перетворювачі; БП – блок живлення датчика тиску; БУ – блок управління термостатом (III); ТС – термостат РИФ-101 для термостатування холодних кінців термопари; БР – блок регулюючий РИФ-101; БС – блок силовий РИФ-101.

Рис. 3. Схема вимірювань на експериментальній установці

елементу печі здійснюється за допомогою термомпар з точністю  $\pm 1$  °С. Низькотемпературні вимірювання проводяться шляхом занурення реактора у судину Дьюара з рідким азотом ( $T = 77$  К). Вакуумна система зібрана на основі універсального вакуумного поста ВУП-5.

Показники датчиків обробляються інтерфейсним блоком Agilent. Програма дослідження задається комп'ютером. Сканування та обробка інформації виконуються автоматично.

Для отримання водню високої чистоти був виготовлений і використовується металогідридний накопичувач/нагнітач на 220 л газу, що забезпечує регульований напуск газу при тиску до 16 МПа (рис. 4). Основною технічною вимогою до накопичувача є можливість подачі водню у газову систему установки (об'єм змінюється в залежності від буферних ємностей, що підключаються, від 15 до 500 см<sup>3</sup>) під тиском, регульованим в діапазоні 10-160 бар. Необхідний повний запас водню, що зберігається, становить 220 ндм<sup>3</sup>, це дозволяє забезпечити інтенсивну експериментальну роботу на період 2-4 тижні без перезарядки накопичувача.



1 – корпус, 2 – теплообмінник, 3 – фільтр зі штуцером введення/виведення газу, 4 – штуцер для завантаження МГ, 5 – чохол для введення термопари, 6 – місце розміщення електронагрівача, \* – зварні шви.

Рис. 4. Складальне креслення (а) і загальний вид перед складанням (б) МГ контейнера

## 2. Механізм вибору та виготовлення матеріалу – сорбенту водню

В накопичувачів використовується сплав-накопичувач водню типу АВ5, виготовлений на основі комерційної церієвої лігатури ( $R = \text{Ce} / 82,9\% / - \text{La} - \text{Pr} - \text{Nd} - \text{Fe} - \text{Al}$ ), а також лантану і нікелю технічної чистоти.

Склад сплаву був підібраний таким чином, щоб забезпечити рівноважний тиск водню над МГ  $\sim 10$  бар при кімнатній температурі.

З цією метою, використовуючи літературні дані про подвійні діаграми стану Ce-La, La-Ni і Ce-Ni (рис. 5-7), був розрахований і підібраний хімічний склад робочого сплаву з потрібними характеристиками. Була розрахована і побудована потрібна діаграма Ce-La-Ni (рис. 3.9) (діаграма стану, яка в літературі відсутня). При побудові варіанту проєкції ліквідусу по розрізу

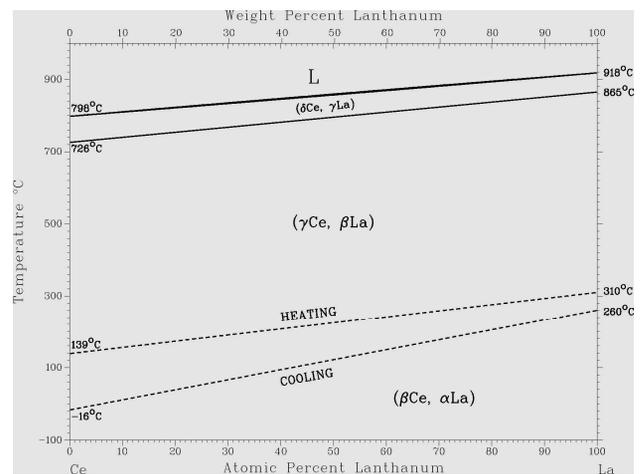


Рис. 5. Діаграма стану системи Ce-La за даними [6]

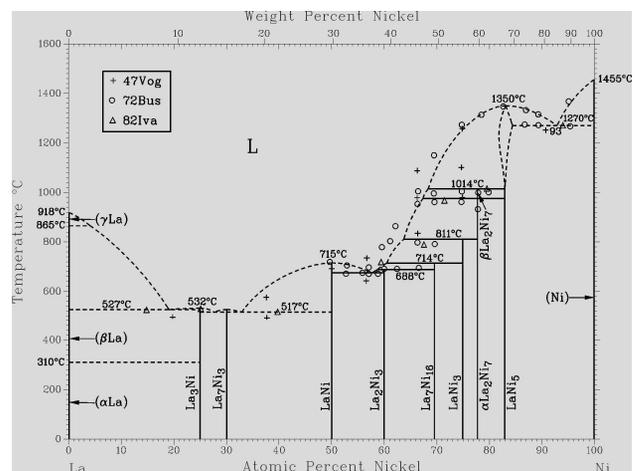


Рис. 6. Діаграма стану системи La-Ni за даними [10-12]

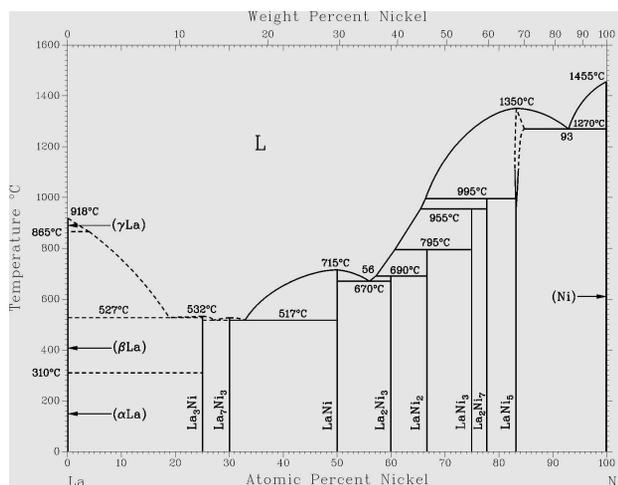


Рис. 7. Діаграма стану системи La-Ni за даними [6]

Mm-LaNi<sub>5</sub> були враховані наступні особливості.

Діаграма стану Ce-La представлена на рис. 5 згідно роботи [6]. За даними термічного та мікροструктурного аналізів α, γ і β модифікації Ce і La утворюють безперервні ряди твердих розчинів [7, 8, 9]. Результати вимірювання параметрів ґратки [8] також підтвердили висновки про те, що ГЦК поліморфні модифікації Ce і La утворюють безперервний ряд твердих розчинів. Крім того, спостерігається невелике позитивне відхилення від закону Вегарта.

Фазові рівноваги в сплавах лантану з нікелем в області 0-100 Ni% (ат.), досліджені авторами робіт [7, 10-13]. Два варіанти повної діаграми стану системи La-Ni представлені на рис. 6-7. Згідно діаграми стану La-Ni, описаної в довіднику [7], утворюються такі сполуки: La<sub>3</sub>Ni, LaNi, LaNi<sub>2</sub>, LaNi<sub>3</sub> ~ LaNi<sub>4</sub> і LaNi<sub>5</sub>. В роботі [12] було уточнена будова діаграми стану La-Ni в інтервалі концентрацій 50-83,3 Ni<sup>∞</sup> (ат.) %. Сплави готували з металів високої чистоти в дуговій печі в атмосфері Ar, потім відпалювали загорнутими у фользі з Ta у кварцових ампулах в атмосфері He при температурах 660–1000°C протягом 10-21 діб. Сплави, що містять 66–99,5 Ni% (ат.), відпалювали при 750 °C 2 години і ґартували у крижаній воді.

У досліджуваній області концентрацій було встановлено шість сполук LaNi, LaNi<sub>1,51</sub>, LaNi<sub>2,286</sub>, LaNi<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub> та LaNi<sub>5</sub>. Сполука LaNi<sub>2</sub>, про яку повідомлялось у роботах [7,11], не існує у рівноважних умовах, вона є метастабільною фазою.

На рис. 6 наведена діаграма стану La-Ni згідно з даними робіт [10-12] у області концентрацій 50-83,3 Ni % (ат.). Частина діаграми стану вище температури 1100 °C і при вмісті від 83 до 100 Ni% (ат.) наведена за даними роботи [13]. Частина діаграми від 0 до 45 Ni% (ат.) наведена за даними роботи [7]. Сполуки La<sub>3</sub>Ni, LaNi та LaNi<sub>5</sub> плавляться конгруентно при температурах 532, 715 и 1350°C [13]. Сполуки La<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub>, La<sub>7</sub>Ni<sub>16</sub>, LaNi<sub>3</sub> та La<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub> утворюються по перитектичним реакціям при температурах 688, 714, 811 и 1014°C відповідно. Сполука La<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub> зазнає поліморфне перетворення при температурі ~976°C: β La<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub> ⇌ α La<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub>. В системі кристалізується чотири евтектики:

- (β La)+La<sub>3</sub>Ni при ~527°C та ~17% (ат.) Ni;
- La<sub>7</sub>Ni<sub>16</sub>+LaNi при 517°C та ~31% (ат.) Ni;
- LaNi+La<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub> при 675±5°C та 57,7% (ат.) Ni;
- LaNi<sub>5</sub>+(Ni) при 1270°C та 93% (ат.) Ni.

В роботі [14] досліджували розчинність La у Ni; встановили, що при 1050 °C розчинність La у (Ni) становить 0,346% (по масі), при 1020°C – 0,309 (по масі), при 950°C – 0,380% (по масі).

Діаграма стану Ce-Ni наведена на рис. 8 за даними ряду робіт [15-18], у яких узагальнено результати ДТА, рентгеноструктурного і металографічного досліджень сплавів, виплавлених з використанням Ce чистотою 98-99% (по масі).

В системі існує шість сполук, з яких Ce<sub>7</sub>Ni<sub>3</sub>, CeNi і CeNi<sub>5</sub> плавляться конгруентно при 477, 495, 1210 °C відповідно. Решта сполук утворюються по перитектичним реакціям. Нонваріантні реакції, що протікають у системі Ce-Ni, представлені у табл. 1.

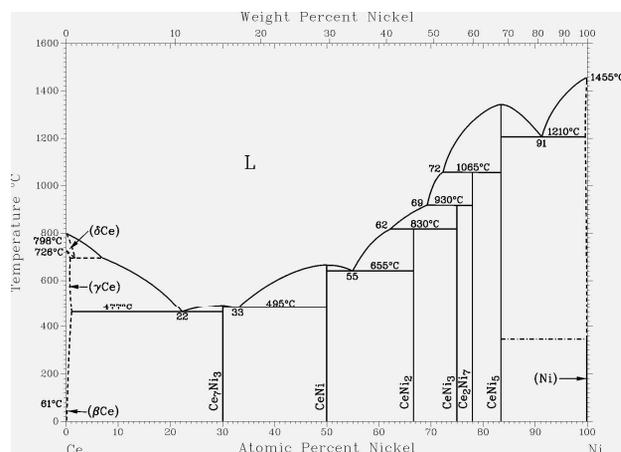


Рис. 8. Діаграма стану системи Ce-Ni за даними [15-18]

Таблиця 1.

Нонваріантні реакції у системі Ce-Ni

Реакція	Вміст Ni у фазах, % (ат.)	Температура, °C
$\text{Ж} \rightleftharpoons (\gamma\text{Ce}) + \text{Ce}_7\text{Ni}_3$	18,0; ≈0; 22,0	477
$\text{Ж} \rightleftharpoons \text{Ce}_7\text{Ni}_3 + \text{CeNi}$	34,5; 25,0; 50,0	495
$\text{Ж} \rightleftharpoons \text{CeNi} + \text{CeNi}_2$	55,0; 50,0; 66,7	655
$\text{Ж} + \text{CeNi}_3 \rightleftharpoons \text{CeNi}_2$	62,0; 75,0; 66,7	830
$\text{Ж} + \text{Ce}_2\text{Ni}_7 \rightleftharpoons \text{CeNi}_3$	69,0; 77,8; 75	930
$\text{Ж} + \text{CeNi}_5 \rightleftharpoons \text{Ce}_2\text{Ni}_7$	72,0; 83,3; 77,8	1065
$\text{Ж} + \text{CeNi}_5 \rightleftharpoons (\text{Ni})$	91,0; 83,3; 99,95	1210

Взаємна розчинність компонентів незначна. В роботі [19] встановлено, що розчинність Ce у Ni становить 0,05 і 0,04% (ат.) при температурах 1200 та 400 °C відповідно.

Дослідження системи Ce-La-Ni було зроблено у зв'язку з перевіркою оціночних літературних даних і мало мету уточнити положення фазових кордонів у нікелевому куті системи Ce-La-Ni при температурах плавлення (кристалізації сплавів). Для дослідження були виплавлені кілька сплавів з інтервалом 1-5% (ат.) у області, багатій нікелем.

Сплави виплавили у електродуговій печі з невитратним вольфрамовим електродом на мідній водоохолодженій подині. Подина забезпечена лунками, в яких і здійснювалося плавлення шихти з чистих компонентів. Литі сплави досліджували методом високотемпературного диференційного термічного аналізу (ВДТА) у інтервалі температур (25-2000 °C) на установці ВДТА-8 [20].

Вихідний Мм складався з 82,9% Ce та 16,7% La та 0,4% інші РЗМ. Згідно хімічному аналізу склад обраного сплаву після виплавки відповідав  $\text{Mm}_{0,07}\text{Ce}_{14,51}\text{La}_{17,92}\text{Ni}_{67,5}$  (числа біля знака елемента відповідають масовим відсоткам). Таким чином, вибраний сплав відповідав формулі  $\text{Mm}_{0,2}\text{Ce}_{7,5}\text{La}_{9,3}\text{Ni}_{83}$  % чи  $\text{A}_{16,8}\text{B}_{83}$  т.б. →  $\text{AB}_{4,94}$ . З цього виходить, що хімічний склад сплаву, який використовувався у накопичувачі/компресорі водню, відхилявся від стехіометричного складу сплаву  $\text{AB}_5$  у бік збіднення нікелем. Литі сплави системи Ce-La-Ni досліджували методами мікроструктурного (МСА), рентгенівського фазового (РФА) і диференціального термічного (ДТА) аналізів. За результатами дослідження литих сплавів побудовано фрагмент діаграми фазових рівноваг у нікеле-

вому куті системи Ce-La-Ni при температурах плавлення (кристалізації) сплавів (рис. 9).

Встановлено, що один з обраних сплавів знаходиться в трифазній області:  $(\text{LaNi}_5) + (\text{CeNi}_5) + (\text{La}_2\text{Ni}_7)$ ;– фази  $\text{CeNi}_5$  і  $\text{LaNi}_5$  утворюють квазібінарну систему, у якій існує квазібінарна евтектика (точка e на рис. 10);– в трифазній області  $(\text{Ni}) + (\text{CeNi}_5) + (\text{LaNi}_5)$  існує трифазна евтектика (точка  $E_1$  на рис.10); – іншим трифазним рівноважним станом на солідусі відповідають точки  $U_1$  і  $U_2$  на ликвідусі, які відображають нонваріантні рівноваги перехідного типу:



Одержаний сплав, відзначений на діаграмі чорним кружком, знаходиться у площині останньої нонваріантної рівноваги. При терміч-

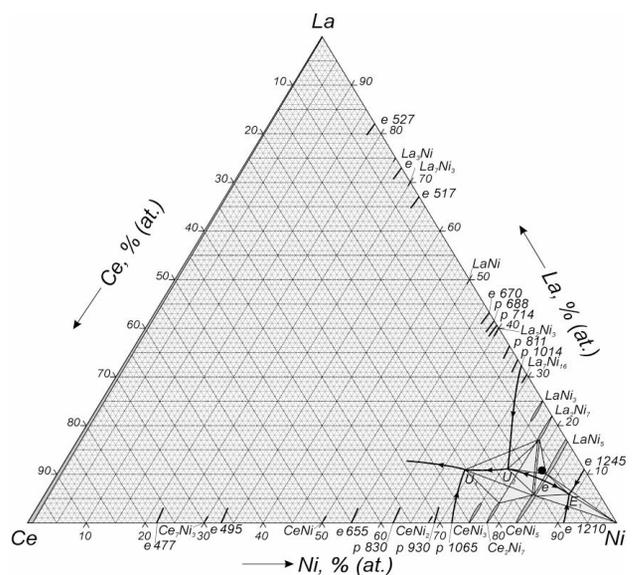
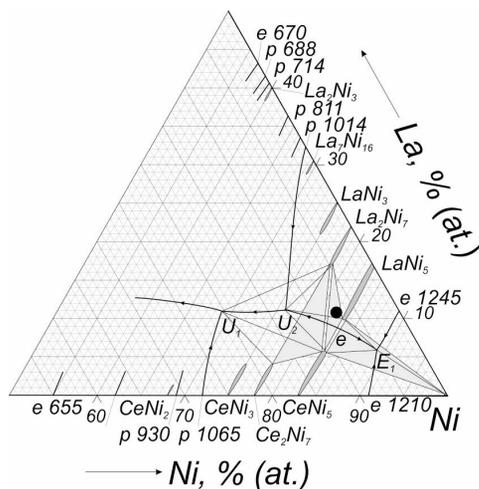


Рис. 9. Діаграма фазових рівноваг у нікелевому куті системи Ce-La-Ni

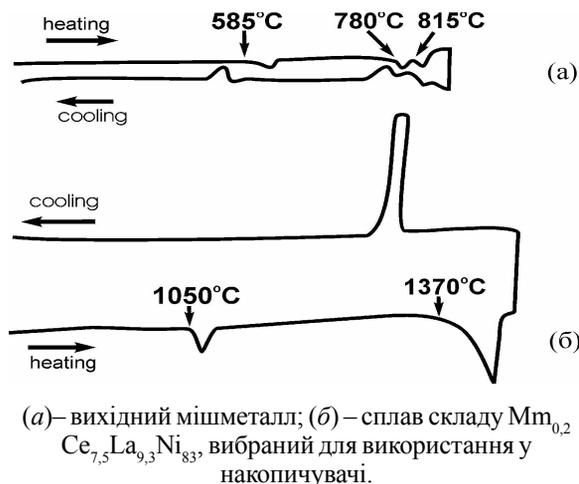


**Рис. 10.** Фрагмент діаграми фазових рівноваг у нікелевому куті системи Ce-La-Ni при температурах плавлення (кристалізації сплавів)  
● Сплав  $Ce_{7,5}La_{9,3}Ni_{83}$  % (ат.)

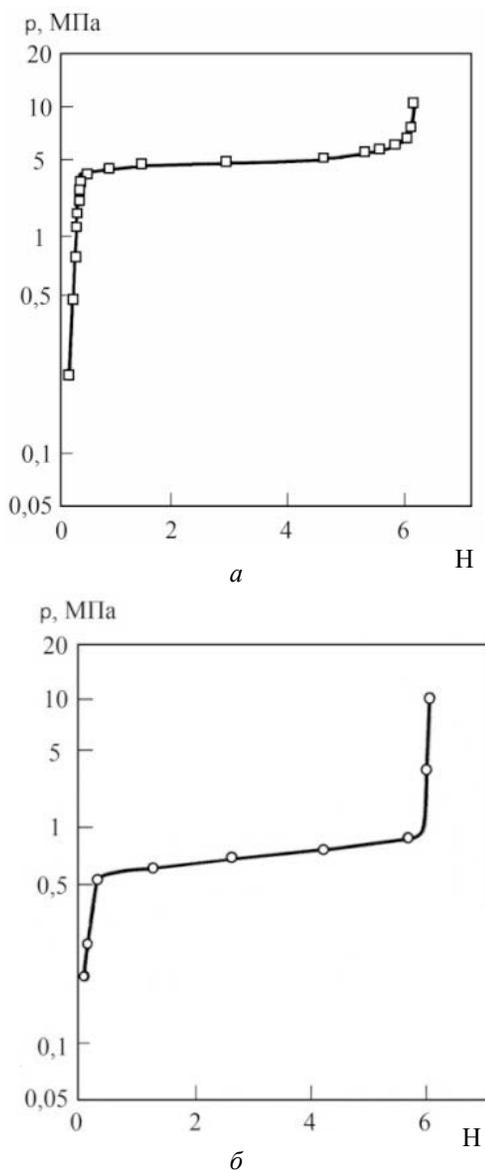
ному дослідженні отриманих сплавів швидкість нагріву підтримувалася 30-40 град/хв. Така методика дозволяла реєструвати фазові перетворення у сплавах як у твердому стані, так і перетворення за участю рідкої фази. Контролювався також вплив таких чинників, як переохолодження та хімічна взаємодія реакційноздатного розплаву з матеріалом тигля на температуру фазового перетворення. На рис. 11 наведені термічні криві (а) – вихідного матеріалу на основі мішметалу, і (б) – сплаву складу  $Mm_{0,2}Ce_{7,5}La_{9,3}Ni_{83}$  % (ат), використаного для накопичувача.

На кривій нагріву вихідного Mm спостерігається 3 термічних ефекта: перший при температурі 595 °C – природа якого невідома, та 2 термічних ефекта при 780 °C и 815 °C; ефект при 780 °C пов'язаний з поліморфним перетворенням у чистому Ce  $\gamma \rightarrow \delta$  726 ± 5 °C, а другий відповідає за плавлення чистого церію при 815 °C. Наявність термічних ефектів і розходження температурних інтервалів цих ефектів, у порівнянні з літературними даними, очевидно пов'язана з хімічним складом вихідного мішметалу. За даними хімічного аналізу основу мішметалу складають: Ce – 82,9 % (ваг.) та La – 16,7 % (ваг.).

Наявність двох термічних ефектів (рис. 11 (б)) на кривій нагріву свідчить про те, що фазовий склад сплаву зміщений у бік фази багатой лантаном (див. діагр. стан. La-Ni). На ній сполука  $LaNi_5$  плавиться конгруентно при температурі 1340 °C, а сполука  $La_2Ni_7$  утворюється по пери-



**Рис. 11.** Термічні криві



**Рис. 12.** Ізотерми сорбції (а) та десорбції (б) водню для інтерметаліду  $Mm_{0,2}Ce_{7,5}La_{9,3}Ni_{83}$  ( $T=393K$ )

тектичній реакції  $\text{La} + \text{LaNi}_5 \rightleftharpoons \beta - \text{La}_2\text{Ni}_7$  при  $1014^\circ\text{C}$ .

Таким чином, металогідрид, що використано нами у накопичувачі, має досить гомогенний склад з надлишком РЗМ, що дозволяє отримувати водень під тиском від 0,2-1,0 МПа при кімнатній температурі і до 15-16 МПа при більш високих температурах. Незначна зміна хімічного складу сплаву може різко змінити його робочі характеристики.

Сплав виплавлявся у вигляді злитків (маса одного злитка  $\sim 100\text{г}$ ). Злитки сплаву подрібнювали і отриманий порошок (розмір частинок менше 1 мм) завантажувався у контейнер накопичувача, після чого завантажувальний штуцер контейнера заварювали. Кількість завантаженого у контейнер матеріалу становило 1 кг, що відповідає щільності засипки  $3\text{ г/см}^3$ . Активацію матеріалу проводили безпосередньо у контейнері, шляхом нагрівання до  $300^\circ\text{C}$  у динамічному вакуумі протягом 1 години, охолодження до кімнатної температури, і наступного витримування у водні під тиском 50 бар при

циклічному нагріванні до  $200^\circ\text{C}$  і охолодженні до кімнатної температури. Після триразового повторення останньої операції виміряна оборотна водневоємність матеріалу ( $P_{\text{H}_2}=10\dots 100\text{ бар}$ ;  $T=20\dots 220^\circ\text{C}$ ) склала  $122\text{ нсм}^3/\text{г}$  ( $4,68\text{ Н/АВ}_2$ ), що відповідає ємності накопичувача за воднем  $220\text{ ндм}^3$ .

### 3. Виготовлення металогідридних накопичувачів водню

Було проведено моделювання та виготовлення сосуда високого тиску, а також конструювання накопичувача водню для паливних комірок (Рис. 13-16). Створені креслення (Рис. 13) і сконструйований випробувальний стенд для атестації судин високого тиску, що дозволяє створювати внутрішній тиск до 55 МПа (Рис. 14). Після виготовлення сосуди високого тиску були атестовані за допомогою цього випробувального стенду. Пасивна система безпеки забезпечена запобіжною мембраною, розрахованою на тиск не більше 18,5 МПа (Рис. 15).

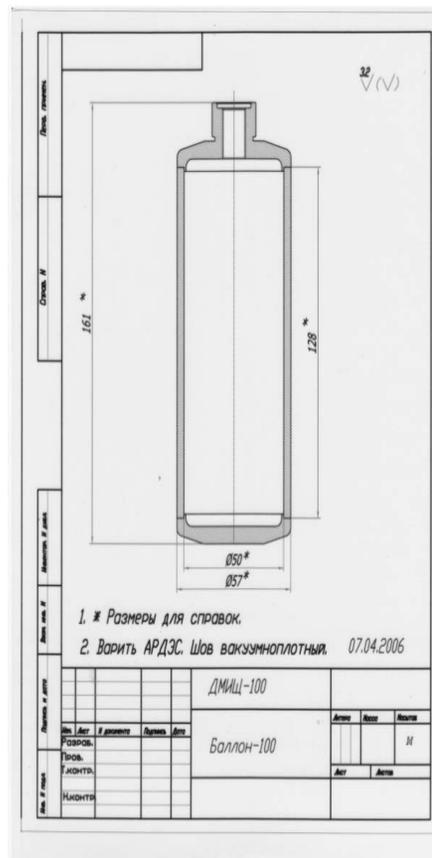
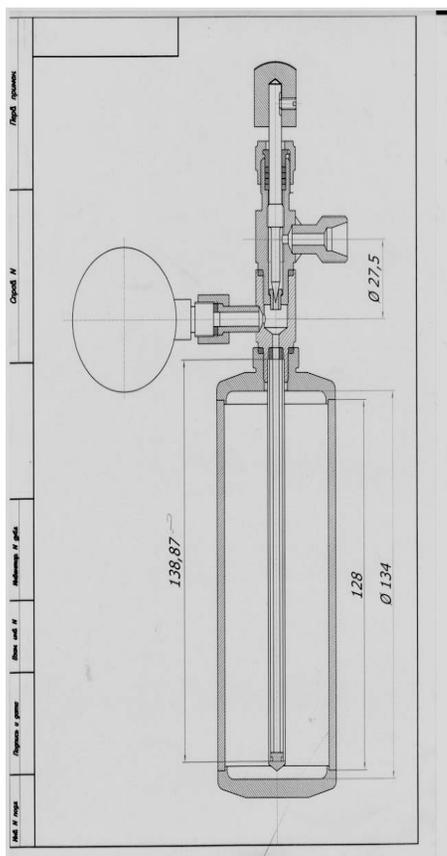


Рис. 13. Креслення загального вигляду накопичувача водню

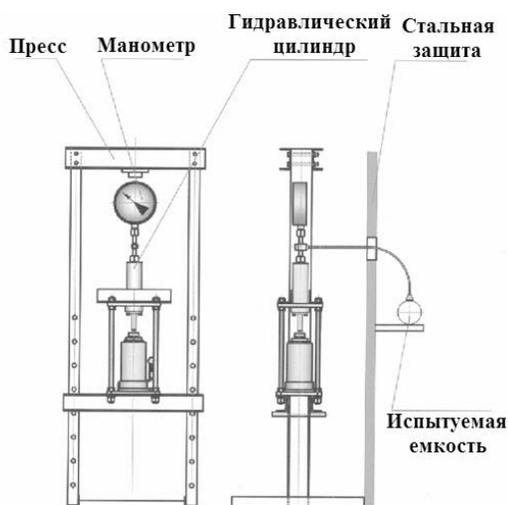


Рис. 14. Випробувальний стенд для атестації судин високого тиску



Рис. 15. Запорна арматура та фільтр



Рис. 16. Сосуд високого тиску накопичувача водню

## Висновки

1. Було розглянуто методику приготування та дослідження гідридів інтерметалічних сполук рідкісноземельних металів.

2. Був проведений вибір матеріалу – сорбенту водню, його виплавка та атестація.

3. Було підготовлено сплав до роботи та проведена активація накопичувача водню.

4. Було проведено моделювання, конструювання та виготовлення сосуда високого тиску для накопичувача водню для паливних комірок.

5. Було виготовлено макетний зразок накопичувача водню.

6. Проведений комплекс випробувань показав, що накопичувач водню забезпечує параметри, закладені в технічному завданні, має достатню надійність і має можливість його експлуатації в лабораторних умовах спільно з паливним елементом.

7. Такі накопичувачі водню з таким сплавом можуть бути рекомендовані для виробництва, компримування і зберігання водню на об'єк-

тах, віддалених від систем енергопостачання і мають потребу в водні високої чистоти. Металогідридний метод зберігання водню характеризується високою компактністю, безпекою і не дуже високими енерговитратами. З огляду на технологічну гнучкість металогідридного методу, можна зробити висновок, що він має хороші перспективи для створення ефективних комбінованих систем зберігання водню.

8. Результати досліджень були надруковані в монографії та зарубіжних періодичних виданнях [21-32].

## REFERENCES

### [СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ]

1. Б.П. Тарасов, Проблема хранения водорода, Рос.хим.ж. (Ж. Рос.хим.об-ва им. Д.И. Менделеева), 2006, т. L, № 6
2. Гамбург Д.Ю., Семенов В.П., Дубовкин Н.Ф., Смирнова Л.Н. Водород. Свойства, получение, хранение, транспортирование, применение: Справочник. М: "Химия", 1989.
3. Тарасов Б.П. Проблемы и перспективы создания материалов для хранения водорода в связанном состоя-

- нии. // *Альтернативная энергетика и экология*, 2006, №2, с. 11-17.
4. Тарасов Б.П., Лотоцкий М.В., Яртысь В.А. Проблема хранения водорода и перспективы использования гидридов для аккумулярования водорода. // *Российский химический журнал*, 2006, т. 50, № 6, с.34-48.
  5. Б.П. Тарасов, Гидриды металлов для хранения водорода [http://www.iaea.org/inis/collection/NCLCollectionStore/\\_Public/40/089/40089442.pdf](http://www.iaea.org/inis/collection/NCLCollectionStore/_Public/40/089/40089442.pdf)
  6. Massalski T.V. *Binary Alloy Phase Diagrams*. American Society for Metals. Metals Park. Ohio. – 1986. 1987. – V.1, 2. – 2224 p.
  7. Хансен М., Андерко К. *Структуры двойных сплавов*. – М.: Металлургиздат, 1962. – Т.1, 2. – 1188 с.
  8. Шанк Ф.А. *Структуры двойных сплавов*. – М.: Металлургия, 1973. – 760 с.
  9. Савицкий Е.М., Терехова В.Ф. Диаграммы состояния сплавов лантана с церием и лантана с кальцием // *Журнал неорганической химии*. – 1958. – Т.3, №3. – С.756-762.
  10. Klimenko A.V., Seunjens J., Miller L.L., Beaudry B.J., Jacobson R.A., and Gschneidner K.A. Structure of LaNi<sub>2</sub>286 and the La-Ni system from LaNi<sub>1.75</sub> to LaNi<sub>2.50</sub> // *J. Less-Common Met.* – 1988. – V. 144. – P. 133-141.
  11. Pan Y.Y. and Nash P., *La-Ni (Lanthanum-Nickel)*, *Phase Diagrams of Binary Nickel Alloys*, P. Nash, Ed., ASM International, Materials Park, OH, 1991. – P. 183-188.
  12. Zhang D., Tang J., and Gschneidner K.A. A re-determination of La-Ni phase diagram from LaNi to LaNi<sub>3</sub> (50-83,3 at.% Ni) // *J. Less-Common Met.* 1991. – V. 169. – P. 45-53.
  13. Buschow K.H.J., van Mal H.H. *Phase relations and hydrogen absorption in the lanthanum-nickel system* // *J. Less-Common Met.* – 1973. – V.29. – P.203-210.
  14. Xinghang, Wang Zhigum, Lin Guoguan, Zhang Weijing, Pan Shuning // *Proc. 61h, Nat. Symp. Phase Diagr., Shenyang*. 1990. – P.125-126.
  15. Vogel R., Iandelli A. and Rolla L. // *Z. Metallkd.* – 1947. – V. 38, P. 97-103 (in German).
  16. WiHenberg L.J. and Grove G.R. // *U.S. At. Energy Comm., MLM-1184 (1963) 10-11, MLM-1199, 6-7 (1963)*.
  17. Gebhart I.M., D.E. III Etter and Tucker P.A., “*Proc. 6th RaRe Earth Res. Conf.*”, 1967. – P. 452-457.
  18. Gscheidner K.A. and Verkode M.E. *Document IS – RIC-7*, 1974. – P. 27-29.
  19. Дуйсемалиев У.К. Растворимость церия в никеле и механические свойства никель-цериевых сплавов // *Журнал неорганической химии*. – 1964. – Т.9, № 3. – С. 755-756.
  20. Кочержинский Ю.А., Шишкин Е.А., Василенко В.И. *Аппарат для дифференциального термического анализа с термпарным датчиком до 2200 оС*. // *Диаграммы состояния металлических систем*. – М.: Наука, 1971. – С.245-249.
  21. Schur D.V., Gabdullin M.T., Zaginaichenko S.Yu. and et.al. *Experimental set-up for investigations of hydrogen-sorption characteristics of carbon nanomaterials*. *Int. J. Hydrogen Energy* 2016;41:401-406.
  22. Schur D.V., Gabdullin M.T., Bogolepov V.A. and et.al. *Selection of the hydrogen-sorbing material for hydrogen accumulators*. *Int. J. Hydrogen Energy* 2016;41(3):1811-1818.
  23. Матысина З.А., Загинайченко С.Ю., Щур Д.В. и др. Сорбционные свойства железо-магниевого и никель-магниевого гидридов Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub>, Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub>. *Изв. высш. уч. зав. Физика* 2016;59(2):19-29.
  24. Matysina Z.A., Zaginaichenko S.Yu., Schur D.V. and et.al. *Zirconium-Nickel crystals I hydrogen accumulators. Dissolution and penetration of hydrogen atoms in alloys*. *Fizika Metalliv i Metallovedenie* 2016;117(7):694-705.
  25. Матысина З.А., Загинайченко С.Ю., Габдуллин М.Т. и др. Ближний порядок и корреляционные эффекты в твердых растворах. *Изв. высш. уч. зав., Физика* 2016; 59(6):30-38.
  26. Загинайченко С.Ю., Матысина З.А., Щур Д.В. и др. Статистико-термодинамическая теория фазовых превращений аланатов лития с выделением водорода. *Изв. высш. уч. зав., Физика* 2016;59(10):23-36.
  27. Загинайченко С.Ю., Матысина З.А., Щур Д.В. и др. Фазовые переходы в цирконий-палладиевых сплавах. *Металлы* 2016;(6):101-110.
  28. Матысина З.А., Загинайченко С.Ю., Щур Д.В. и др. Бищелочные и калиевые аланаты – перспективные накопители водорода. *Альтернативная энергетика и экология (ISJAEЕ)* 2017;(13-15):37-60.
  29. Матысина З.А., Загинайченко С.Ю., Щур Д.В. и др. Водород в кристаллах. *Монография*. Киев: “КИМ”; 2017. -1061 с.
  30. Щур Д.В., Загинайченко С.Ю. Савенко А.Ф. и др. Экспериментальная оценка полной водородоемкости фуллерита C<sub>60</sub>. *Альтернативная энергетика и экология (ISJAEЕ)* 2017;47-62.
  31. Otarbay Zh.E., Gabdullin M.T., Abdullin Kh.A. and et.al. *Hydrogenization of fullerene as a method of storage of hydrogen*. *IOP Publishing: J. Phys.: Conf. Ser. (Applied Nanotechnology and Nanoscience International Conference 2017, 18-20 October) 2018; 987:012025-1-7*.
  32. Matysina Z.A., Zaginaichenko S.Yu., Schur D.V. and et.al. *Hydrogen sorption properties of potassium alanate*. *Russ. Phys. Jour.* 2018;61(2):253-263.

## DEVELOPMENT OF SOURCE OF HYDROGEN FOR FUEL CELLS

D.Schur, V.O. Bogolepov, O.F. Savenko, Z.A. Matisina,  
Ol.D.Zolotareno, An.D.Zolotareno, O.D.Zolotareno,  
K.A.Meleshevich, O.A., Kaminetskka, L.I.Kopilova, T.I.Shaposhnikova

The purpose of this work is to search for optimal circuitry and design solutions and to create a model battery of hydrogen storage that would provide fuel cells by hydrogen with high purity .

During the work:

1. The method of preparation and research of hydrides of intermetallic compounds of rare-earth metals was considered.
2. A selection of material - sorbent of hydrogen, its smelting and certification was made.
3. Alloys were prepared and the hydrogen storage device was activated.
4. The design, construction and manufacture of a high pressure vessel for a hydrogen storage tank for fuel cells was carried out.
5. A model battery of hydrogen was manufactured.
6. The test complex carried out showed that the hydrogen storage unit provides the parameters laid down in the technical task, has sufficient reliability and has the possibility of its operation in laboratory conditions in conjunction with the fuel element.

# УДОСКОНАЛЕННЯ МАСОГАБАРИТНИХ ПОКАЗНИКІВ МЕТАЛОГІДРИДНИХ СИСТЕМ ЗБЕРІГАННЯ ВОДНЮ

Мацевитий Ю.М., Соловей В.В., Чорна Н.А.

Інститут проблем машинобудування ім. А.М. Підгорного НАНУ,  
61046, м. Харків, вул. Дм. Пожарського, 2/10, E-mail: [nataliyachernaya7@gmail.com](mailto:nataliyachernaya7@gmail.com)

На сьогоднішній день енергозбереження та підвищення енергетичної ефективності ставляться до числа вищих пріоритетів державної енергетичної політики. Це пов'язане з тим, що десятиріччя неефективного використання енергоресурсів створили величезний невикористаний потенціал енергозбереження, що є одним з найважливіших напрямків державної економічної політики, а також невід'ємним фактором рішення екологічних проблем. Енергозбереження передбачає впровадження сучасних технологій в енергетику, промисловість, житлово-комунальне господарство й т.п. Для реалізації програми енергозбереження та енергоефективності прийнятий ряд законодавчих актів, основною метою яких є досягнення ефективного використання природних енергетичних ресурсів і потенціалу енергетичного сектора для стійкого росту економіки та підвищення якості життя населення країни.

В теперешній час при розробці енергозберігаючих заходів основну увагу приділяють розвитку технологій використання нетрадиційних джерел енергії. Серед альтернативних джерел енергії при сучасному рівні знань особливо перспективним представляється водень, що має більші за потенційні можливості для забезпечення безперебійних поставок енергії і її надійності, переходу на водневу енергетику, поліпшення екології навколишнього середовища та соціальної, економічної, технологічної й державної стійкості в країні.

Результати розробок останніх років та загострення екологічних проблем визначають як основні напрямки розвитку нового ринку водневих технологій і водню, як екологічно чистого енергоносія в найближчій перспективі, так і за-

гальні для всіх країн напрямки науково-дослідних робіт у даній області. Це, насамперед, технології виробництва, транспортування, зберігання й розподілу рідкого та стислого водню, водневі автомобілі, водневі системи енергозабезпечення на основі паливних елементів і потужні водневі енергоустановки паротурбінного циклу, металогідридні технології акумулювання й очищення водню, елементи водневої інфраструктури.

Проведений аналіз існуючих досліджень та публікацій дозволив встановити, що на сьогодні дана проблема знаходиться на стадії розробки. В рамках крупних міжнародних і національних проектів створюються основні елементи інтегрованих систем енергозабезпечення на базі водневих технологій і поновлюваних енергоресурсів. Але незважаючи на це, залишається ще невирішеним широке коло питань, пов'язаних з розробкою та експлуатацією водневого енерготехнологічного обладнання. Тому дослідження, що спрямовані на подальше удосконалення водневих технологій, є на сьогоднішній час досить актуальними.

Металогідридна технологія переробки водню є одним з напрямів водневої енергетики, що активно розвивається. Металогідридні установки являють собою поки що нетрадиційні системи, котрим властивий ряд особливостей, що потребують вирішення задач як конструкційного, так і технологічного характеру на всіх етапах від розробки до пусконаладжувальних робіт. Найважливішим фактором, який обумовлює ефективність установки, є вибір оптимальних режимів роботи основних функціональних елементів металогідридної системи. У зв'язку з цим необхідна розробка методики

з визначення основних технічних характеристик металогідридних установок ще на етапі створення та дослідження їх параметричних характеристик з метою ефективності роботи цих систем [1, 2].

Досягти поставленої мети передбачалось шляхом проведення досліджень ключових елементів металогідридних установок з метою створення універсальних систем, що повністю забезпечують споживачів різними видами енергії.

Металогідридні пристрої призначені для роботи в складі різних енерготехнологічних систем (лабораторне й технологічне устаткування, системи газозабезпечення, стаціонарні й транспортні енергоустановки). Всі вони характеризуються сполученням декількох функцій переробки водню. Пристрої мають широкий діапазон кількостей збереженого водню й робочих тисків. Стабільність видачі водню визначається точністю регулювання робочого тиску в металогідридном пристрої, ефективне керування яким реалізується шляхом використання температури в якості керуючого фактору. Враховуючи це, відкриваються перспективи створення високоефективних металогідридних систем зберігання водню, які мають ряд значних переваг в порівнянні з традиційними засобами його зберігання. Використання технічних пропозицій по втіленню таких систем дозволить створити реальні передумови для зменшення обсягів використання органічного палива і, як наслідок, знизити рівень негативного техногенного впливу на навколишнє середовище.

При проектуванні металогідридних пристроїв особлива роль приділяється методам математичного моделювання, які дозволяють знизити матеріальні та тимчасові витрати в порівнянні з різноманітними експериментальними дослідженнями. На основі результатів чисельних експериментів можна краще зрозуміти суть фізичних процесів, що протікають у пристроях, оптимізувати конструкції та вибрати найкращі режимні параметри. Внаслідок складності фізико-хімічних процесів в металогідридних системах, математичні моделі, що описують теплофізичні та гідравлічні властивості середовища, що акумулює, кінетику реакцій сорбції-десорбції водню, теплообмін між

газовою й твердою фазами, поки ще недостатньо вивчені. Саме тому вивчення процесів тепломасообміну в розглянутих середовищах і створення надійних математичних моделей для їхнього опису здобувають першорядне значення при розробці ефективних металогідридних систем.

В ІПМаш НАН України розроблена математична модель термосорбційної взаємодії водню з металогідридом (МГ), що описується рівняннями переносу тепла й маси при в'язкісному режимі фільтрації водню крізь дисперсний шар металогідрида [3–5]. На відміну від раніше описаних, дана модель ураховує: внесок конвективного переносу в загальний тепловий потік; рівноважні співвідношення, що описують зв'язок між тиском, температурою й концентрацією водню в металогідриді у всьому діапазоні концентрацій; хімічну кінетику сорбції (десорбції). Такий підхід максимально відповідає реальним умовам експлуатації енергоперетворювальних металогідридних систем. У цей час модель реалізована чисельним методом у вигляді пакета програм на мові Java у середовищі Windows для PC-сумісних персональних комп'ютерів [6–10].

Виконання теплотехнічних розрахунків металогідридних систем припускає заданими не тільки термосорбційні, але й теплофізичні характеристики застосованих матеріалів. Найвні дані про теплофізичні властивості металогідридів носять уривчастий характер і не враховують ряд факторів, істотних для процесів теплопереносу при взаємодії металогідриду із воднем. Відсутність цих даних не дозволяє установити залежності теплофізичних характеристик від стадії процесу у реальному діапазоні зміни режимних параметрів, що вносить істотну погрішність у результати розрахунку конструкції металогідридних елементів.

Однією з основних величин, яка необхідна для проведення теплотехнічних розрахунків металогідридних систем, є теплоємність, що залежить як від температури  $T$ , так і від масовісності водню  $\chi$  в гідриді. Для визначення розрахунково-теоретичним шляхом залежності масової теплоємності гідриду  $c_r(T, \chi)$  була використана термодинамічна теорія збурень молекулярних систем. Аналіз показав, що на відміну від широко застосовуваних на практиці

моделей подібних систем, які базуються на припущенні того, що існує відповідність прониклого водню властивостями ідеального решіткового газу ( $c_H = \text{const}$ ), теплоємність реальних гідридних систем описана в межах моделі неідеального решіткового Н-газу, має більш складну залежність від параметрів стану.

Для дослідженого діапазону температури та масовмісту водню при визначенні теплоємності металогідриду  $c_{\text{МГ}}$  використано рівняння:

$$c_{\text{МГ}}(T, \chi) = c_T(T) + \chi(R_H \left(\frac{3}{2} - \frac{a}{T^2}\right) - c_T(T)),$$

де  $a$  – коефіцієнт, що залежить від концентрації водню,  $R_H$  – газова стала водню.

Результати співставлення свідчать, що отримане значення  $c_{\text{МГ}}(T=343, \chi=0,01)=440$  Дж/кг·К для питомої теплоємності гідриду  $\text{LaNi}_5\text{H}_x$  відрізняється від експериментального значення  $c_{\text{МГ}}=449$  Дж/кг·К на 2 %, що перебуває в межах припустимих похибок. Це підтверджує адекватність прийнятої моделі неідеального решіткового Н-газу й демонструє реальні можливості застосування методу модифікованої теорії збурень для розрахунків теплоємності металогідридів. Таким чином, можна зробити висновок про те, що підхід, який пропонується, дає можливість підвищити точність визначення теплоємності металогідридів у порівнянні з результатами, отриманими за допомогою методик розрахунків, що нині використовуються.

Розроблено алгоритм розрахунку термохімічних процесів в водневогідридних елементах, що враховує реальні теплофізичні і термохімічні параметри робочого тіла, термодинамічну ефективність перетворення енергії, а також конструктивні особливості цих елементів при роботі їх в режимах з високою динамікою [7, 8].

Для створення раціональних досконалих конструкцій акумуляторів водню металогідридної системи використана математична модель, що описує нестационарний процес термосорбційної взаємодії МГ з воднем, яка дозволяє здійснити вибір гідридоутворюючого матеріалу з необхідними характеристиками; визначити геометрію та структуру шару, а також розташування теплообмінних поверхонь; дати оцінку ефективності методів інтенсифікації термосорбційного процесу та обрати найбільш

доцільний метод в залежності від цільового призначення; оптимізувати параметри конструкції відповідно до заданих характеристик, які визначають загальну вагу системи, робочі тиски, необхідні витратні параметри, діапазон температури й ін.

На підставі розрахунково-теоретичного дослідження тепломасообміну в МГ визначені фактори, які головним чином впливають на показники інтенсифікації процесу десорбції водню. Встановлено, що оптимальні режими роботи металогідридної системи визначаються у відповідності з термодинамічними та теплофізичними характеристиками термосорбційних процесів.

У ході чисельного дослідження показана перевага методу інтенсифікації сорбційного процесу шляхом оснащення металогідриду теплопередачею матрицею, яка конструктивно виконана з пластин оребрення. Встановлено, що тривалість десорбції водню із шару МГ теплопередачею матрицею з мідних пластин у 3,0 рази менш, ніж у шару МГ із додаванням порошкової суміші міді та у 4,3 рази менш, ніж у шару МГ без вказаних елементів інтенсифікації.

На основі детальних розрахунків конструкції акумулятора водню з діаметром 0,04 м, у якому теплопередаюча матриця виконана з мідних пластин, досліджено вплив зміни геометрії внутрішнього оребрення акумулятора на процес тепломасообміну в МГ (рис. 1).

Зокрема результати дослідження впливу товщини пластини теплопередаючої матриці на процес десорбції свідчать, що в області збільшення товщини пластини в діапазоні 20 – 50 % тривалість процесу десорбції водню скорочується на 20–25 %. Зменшення товщини пластини в діапазоні 20–50 % приводить до збільшення тривалості десорбції до 32 %. При розробці конструкції необхідно враховувати, що

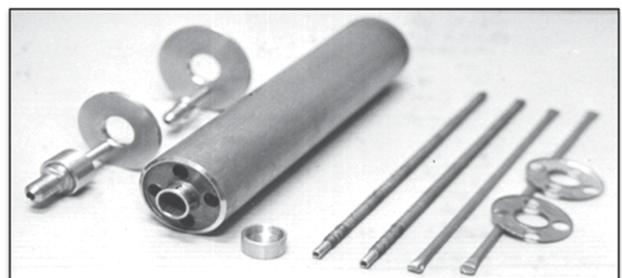


Рис. 1. Зовнішній вигляд акумулятора водню

виготовлення надтонкої пластини недоцільно з міркувань технологічного характеру, тому що при виконанні монтажних робіт неминуха деформація пластин при формуванні теплопередаючої матриці. В цьому випадку проблематичною стає виконання умови забезпечення рівномірної щільності засипання гідридуотворюючого матеріалу. Встановлено, що для обраної конструкції акумулятора водню найбільш доцільною товщиною пластини оребрення є  $\delta=1,0 \cdot 10^{-4}$  м в діапазоні зміни товщини в межах 20 %.

Досліджено вплив висоти мідної пластини оребрення на динаміку процесу десорбції водню. Це завдання вирішувалося методом порівняння динаміки десорбції водню по двох варіантах. В I варіанті розрахунку приймалося відношення  $h/l=5,3$ , а в II варіанті –  $h/l=8,0$ . Для обох варіантів розрахунку товщина мідної пластини оребрення становила  $\delta=0,0001$  м. Температурні поля в шарах МГ для різних значень  $h/l$  представлені на рис. 2 та рис. 3.

З рисунків видно, що інтенсивність виділення водню в II варіанті істотно вище, тобто при однаковій масі МГ між пластинами й іншими рівними умовами відношення  $h/l=8,0$  приводить до істотної інтенсифікації десорбції водню в порівнянні з  $h/l=5,3$ .

На підставі аналізу температурних полів установлено, що “критична” висота пластини до розглянутого типу задач тепломасопереноса в МГ не застосовна, оскільки, тепло надходить до пластини оребрення як від поверхні, що гріє, у кореневій зоні, так і з бічних поверхонь від збіднених зон шару МГ. Отже, висота шару

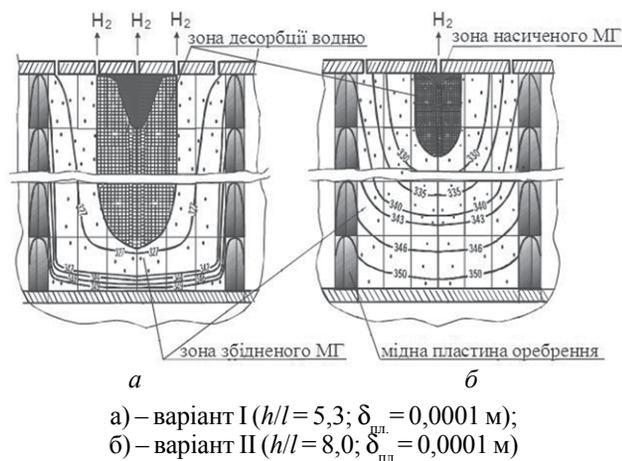


Рис. 2. Розподіл температури у металогібридному елементі для  $\tau = 200$  с

металогібрида повинна вибиратися виходячи з умов оптимізації конструкції акумулятора водню для поліпшення динамічних параметрів його роботи.

Визначено вплив відстаней між пластинами оребрення на тривалість процесу десорбції водню. Для розрахунку використовуємо п'ять варіантів:  $l_1=1,0 \cdot 10^{-3}$  м,  $l_2=3,0 \cdot 10^{-3}$  м,  $l_3=5,0 \cdot 10^{-3}$  м,  $l_4=7,0 \cdot 10^{-3}$  м,  $l_5=1,0 \cdot 10^{-2}$  м. Товщина пластини оребрення  $=1 \cdot 10^{-4}$  м. Досліджуваний діапазон відстаней між пластинами оребрення розіб'ємо на дві області з умовною границею  $l_3=5,0 \cdot 10^{-3}$  м.

В області малої частоти установки пластин  $l_5=1,0 \cdot 10^{-2}$  м тривалість процесу десорбції в 1,7 рази вище в порівнянні з  $l_3=5,0 \cdot 10^{-3}$  м, що приводить до витрат енергії на генерацію водню. При  $l_5=1,0 \cdot 10^{-2}$  м динаміка десорбції водню відрізняється від аналогічного процесу в акумуляторі водню без елементів оребрення не більше ніж на 25 %, отже, подальше збільшення відстані між пластинами невиправдано.

Тривалість процесу десорбції водню в області з більшою частотою установки пластин ( $l_1=1,0 \cdot 10^{-3}$  м) в 2,6 рази менше в порівнянні з  $l_3=5,0 \cdot 10^{-3}$  м. Подальше зменшення відстані між пластинами оребрення приводить до недоцільного відношення маси металоконструкції й маси гібриду. Результати досліджень представлені на рис. 4.

Встановлено, що для обраної конструкції акумулятора водню відстань між пластинами оребрення товщиною  $\delta=1 \cdot 10^{-4}$  м не повинна перевищувати  $l=5 \cdot 10^{-3}$  м.

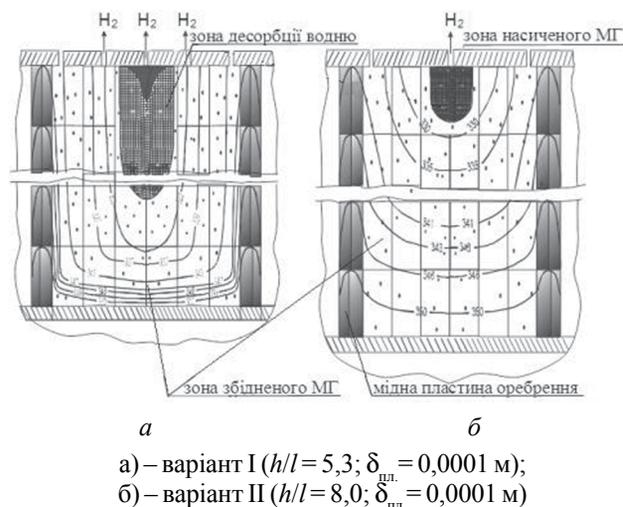


Рис. 3. Розподіл температури у металогібридному елементі для  $\tau = 400$  с

У ході чисельного дослідження надана порівняльна оцінка ефективності процесу тепломасопереносу шляхом оснащення МГ теплопередаючою матрицею з мідним, алюмінієвим і сталевим пакетами оребрення. Безумовна перевага мідного пакета оребрення над іншими очевидно, однак можливість широкого застосування мідних пластин оребрення стримується щодо високою вартістю міді. Проте, названий матеріал вибирається більшістю дослідників, оскільки, при розробці режиму експлуатації акумулятора водню вирішальне значення має витрата водню на виході із пристрою.

Таким чином, отримані дані свідчать, що вибір матеріалу і геометрії внутрішнього оребрення, які забезпечують заданий споживачем закон зміни витрат водню в часі на необхідному рівні тиску, є важливою складовою у визначенні та удосконаленні технологічних і конструкційних характеристик металогібридних елементів водневих систем та визначенні кількісної оцінки витрат ексергії.

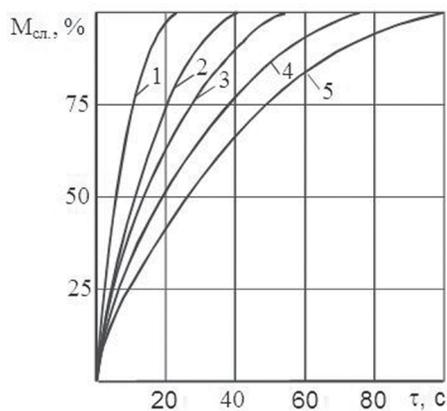
При рішенні задач тепломасообміну в металогібриді важливим фактором є коректне завдання граничних умов. При граничних умовах III-го роду, що визначають закон вільного теплообміну з навколишнім середовищем на границях реактора для будь-якого моменту часу, важливою величиною є коефіцієнт тепловіддачі. Для обраної конструкції акумулятора водню значення  $b$  було прийнято рівним  $3337 \text{ Вт/м}^2\text{К}$ , що відповідає значенню числа Нуссельта при ламінарній течії для плоскої

щілини, що обігривається з однієї сторони. За допомогою математичної моделі проведено дослідження та визначено на скільки коректно треба задавати коефіцієнт тепловіддачі при рішенні задач тепломасообміну.

На підставі розрахунково-теоретичного дослідження тепломасообміну в МГ визначено вплив коефіцієнта тепловіддачі на динаміку десорбції водню. Значення коефіцієнту тепловіддачі становили  $3337; 700; 500; 400 \text{ Вт/(м}^2\cdot\text{К)}$ . Встановлено, що зі зменшенням коефіцієнта тепловіддачі час виділення водню із шару МГ помітно збільшується. Розрахунки показали, що при зменшенні  $b$  на  $15\%$  тривалість процесу збільшується на  $35\%$ . Тобто, можна зробити висновок про яскраво виражений вплив коефіцієнта тепловіддачі при інтенсивному постійному підведенні теплоти до поверхні, що гріє на швидкість виділення водню із шару МГ.

У ході чисельного експерименту досліджено вплив температури теплоносія на генерацію водню. При конструюванні металогібридних систем із заданим типом металогібрида, вибір якого обумовлений термосорбційними характеристиками, необхідно прагнути до скорочення тривалості циклів сорбція-десорбція водню. Це можна здійснювати шляхом підвищення теплових навантажень, реалізованих у металогібридних елементах, що досягається за рахунок збільшення питомої площі поверхні теплообміну, віднесеної до одиниці маси металогібрида.

Як показано раніше, в шарі металогібрида відбувається зонний характер фазового переходу. Перенос теплоти кондукцією у МГ здійснюється через тверду фазу по зонах зіткнення часток МГ та шляхом теплопровідності в газових порах, заповнених воднем. Поширення теплоти за рахунок фільтрації водню по газових порожнинах підкоряється законам конвективного переносу теплоти з урахуванням особливостей газодинаміки, обумовленої дрібнодисперсною структурою та позонним масообміном між твердою та газоподібною фазами. Ширина зони збільшується в міру видалення її як від поверхні, що гріє, так і від пластини оребрення. Висота пластини оребрення як і частота установки пластин, головним образом, впливає на просування теплового фронту в МГ. Якщо ж піти шляхом збільшення тривалості процесу, виходячи з теплової інерційності



1 –  $l = 0,001 \text{ м}$ ; 2 –  $l = 0,003 \text{ м}$ ; 3 –  $l = 0,005 \text{ м}$ ;  
4 –  $l = 0,007 \text{ м}$ ; 5 –  $l = 0,01 \text{ м}$

Рис. 4. Зміна в часі частки десорбованого водню із шару МГ

шару МГ, то, крім зменшення продуктивності, це призведе до зниження економічності через втрати теплоти, які обумовлюються перегрівом шарів МГ, розташованих поблизу гріючої поверхні. Оскільки найбільше суттєвий вплив на динаміку виходу водню має внутрішній термічний і гідравлічний опір МГ, що накладає обмеження на геометричні розміри металогібридного елемента при заданій вихідній характеристикі системи, тому, висота шару МГ повинна вибиратися виходячи з умов мінімізації ексергетичних втрат, викликаних перегрівом зон шару МГ поблизу поверхні, що гріє, а також шляхом оптимізації співвідношення маси металоконструкції до маси гідриду.

Таким чином, отримані результати можуть бути використані для подальшого вдосконалення металогібридних елементів водневих установок, що працюють в нестационарних режимах, з метою підвищення ефективності їхньої роботи та розробці наукових засад створення металогібридної техніки для інфраструктури водневої енергетики, яка забезпечить використання екологічно чистого енергоносія в транспортній, промисловій та комунально-побутовій сферах економіки України.

## REFERENCES

### [СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ]

1. Мацевитый Ю.М. Перспективы использования энергетических ресурсов на основе водородных технологий / Ю.М. Мацевитый, В.В. Соловей, А.А. Тарелин // *Экология и промышленность*. – 2014. – № 4. – С.10-22.
2. Соловей В.В. Энергосберегающие технологии генерации и энерготехнологической переработки водорода / В.В. Соловей, А.И. Ивановский, Н.А. Черная / *Ком-*

*прессор. и энерг. машиностроение*. – 2010. – № 2(20). – С. 21–24.

3. Мацевитый Ю.М. Повышение эффективности металлогидридных элементов теплоиспользующих установок / Ю.М. Мацевитый, В.В. Соловей, Н.А. Черная / *Пробл. машиностроения*. – 2006. – Т. 9, № 2. – С. 85–93.

4. Соловей В.В. Розробка науково-технічних принципів створення тепловикористовуючих металогібридних систем / В.В. Соловей, Н.А. Чорна, О.В. Кошельник / *Енергосбереження. Енергетика. Енергоаудит*. – 2011. – № 7(89). – С. 67–73.

5. Соловей В.В. Моделирование теплообменных процессов в металлогидридных теплоиспользующих установках / В.В. Соловей, А.В. Кошельник, Н.А. Черная / *Пром. теплотехника*. – 2012. – Т. 34, № 2. – С. 48–53.

6. Чорна Н.А. Удосконалення математичної моделі тепломасообмінних процесів у водневих металогібридних системах / Н.А. Чорна / *Пробл. машиностроения*. – 2013. – Т. 16, № 3. – С. 68–72.

7. Чорна Н.А. Удосконалення моделі тепломасообмінних процесів у водневих металогібридних системах / Н.А. Чорна, М.М. Зіпунніков / *Экология и промышленность*. – 2015. – № 4. – С. 77-80.

8. Соловей В.В. Термогазодинамічні та теплофізичні основи перетворення енергії в металогібридних установках / Соловей В.В., Чорна Н.А. // *Водень в альтернативній енергетиці та новітніх технологіях: за ред. В.В. Скорохода*. – Київ: КІМ, 2015. – С. 273-278.

9. Чорна Н.А. Використання математичного моделювання для визначення оптимальних режимів роботи водневогібридних елементів енергоперетворюючих систем / Н.А. Чорна / *Матеріали XVI Всеукраїнської науково-технічної конференції "Актуальні проблеми енергетики та екології"* (м. Одеса, 5-7 жовтня 2016 р). – Одеса: ОНАХТ, 2016 – С. 106-108.

10. Чорна Н.А. Енергозберігаючі системи з використанням зворотних металогібридів / Н.А. Чорна / *Всеукраїнська науково-практична конференція молодих учених, спеціалістів, аспірантів "Проблеми енергоресурсозбереження в промисловому регіоні. Наука і практика"*: Зб. тез доповідей. Маріуполь: ДВНЗ "ПДТУ", 2018. – С. 51-52.

## UPDATING OF MASS-DIMENSIONING INDEXES OF THE HYDROGEN STORAGE METAL-HYDRIDE SYSTEMS

Matsevit Yu.M., Solovey V.V., Chorna N.A.

There was improved the methodology of calculation of the thermo-chemical and thermodynamics processes. In comparing to the well-known ones this methodology gives the possibility for more exact calculating the hydrogen storage metal-hydride systems operation as well as: - for making the optimal choice of hydride materials to be used in these systems; - for determining the structural parameters of the main basic elements and the mode parameters of their operation. Implementation of the proposed methodology for calculating the thermal- sorption processes in the metal-hydride systems gives the possibility for getting the results, which will be applied for updating the operation characteristics and for increasing the energy efficiency of the existent hydrogen systems that use hydrogen as a working body.

# ВПЛИВ Ti, Fe I Si НА ТЕРМІЧНУ СТАБІЛЬНІСТЬ І КІНЕТИКУ РОЗКЛАДУ MgH<sub>2</sub>, СИНТЕЗОВАНОГО РЕАКТИВНИМ МЕХАНІЧНИМ СПЛАВЛЕННЯМ

Єршова О.Г., Добровольський В.Д., Солонін Ю.М.

Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України,  
вул. Кржижановського, 3, м. Київ, 03142, e-mail: dobersh2017@ukr.net

## 1. Вступ

Водень є унікальним енергоносієм, який має втричі більшу енергоємність порівняно з традиційними паливами, його легко зберігати та транспортувати, його можна дуже ефективно перетворювати в електрику, наприклад, в паливних комірках, і при цьому єдиним відходом є вода. Розвиток водневої енергетики обіцяє суттєвий прорив у вирішенні таких важливих питань, як створення екологічно толерантних енергетичних систем, зменшення забруднення навколишнього середовища, підвищення енергетичної безпеки, розвиток інфраструктури для автомобільного транспорту на воднево-кисневих паливних комірках тощо.

В останні роки основна увага приділяється матеріалам – накопичувачам водню на основі магнію. Саме деякі сплави магнію, композити на його основі виявились найбільш перспективними з точки зору оптимального поєднання таких властивостей, як висока воднева ємність, відносно низька температура десорбції водню, високі кінетичні характеристики, прийнятна вартість. Відомо, що для використання воденьсорбуючого матеріалу в системах зберігання водню на борту автомобіля необхідна воднева ємність на рівні 5–6 % ваг. і температура розкладання гідридної фази не вище 150–200 °С.

Не дивлячись на велику увагу вчених, яку було приділено гідриду магнію, методам його отримання, дослідженню властивостей, він все ще не знаходить широкого практичного застосування в якості матеріала-аккумулятора водню для автомобільної промисловості із-за

трудності усунення двох істотних недоліків: високої температури (300 °С при 1 bar H<sub>2</sub>) та повільної кінетики його дисоціації. Головна трудність полягає в тому, що одночасно із зниженням температури розкладу треба досягти збільшення швидкості розкладу (швидкої кінетики) при збереженні високої водневої ємності та циклічної стійкості гідридної фази MgH<sub>2</sub> отримуваних механічних сплавів-композитів, тобто треба забезпечити цілий комплекс характеристик, що сьогодні складає проблему. Цю складну задачу з формування у MgH<sub>2</sub> зразу декількох (як мінімум чотирьох) характеристик частіше всього намагаються вирішити **шляхом механічного диспергування комерційного MgH<sub>2</sub>** в присутності різного роду каталітичних добавок (наприклад, перехідних 3d-, 4d-металів та їх оксидів, фторидів, інтерметалічних сполук, а також добавок неперехідних металів Al, Cu, Zn, In, Sn, графіта та інш.) або **шляхом помелу порошку металічного Mg** з вказаними добавками в атмосфері водню (тобто реактивним помелом) або в атмосфері інертного газу з наступним його прямим гідруванням із газової фази [1–31].

Один із шляхів зниження термодинамічної стабільності MgH<sub>2</sub>, який розглядається дослідниками в останні роки [32–42], є використання механічних сплавів, що являють собою тверді розчини в магнії одного або декількох металів, спроможних знизити ентальпію утворення/розкладу Mg(Me)H<sub>2</sub>. Згідно з теоретичним прогнозом [4], гідрид твердого розчину Al, Ti, Fe, Ni, Cu, Nb в Mg повинен мати більш низьку ентальпію утворення і розкладатись при більш

низькій температурі в порівнянні з чистим  $MgH_2$ . Експериментальні дослідження вказують, що термодинамічна стабільність такого гідриду твердого розчину залежить від способу і умов його отримання [32-36]. В [35] розклад гідридної фази  $Mg(In)H_2$  механічного сплаву, отриманого високоенергетичним помелом порошку  $MgH_2$  з 10 ат. % In при тиску водню 150 бар, починається при 262,3 °C при тиску водню в реакторі 1 бар. В той же час, як виходить з аналізу P-C-T кривих [35], гідрид твердого розчину алюмінія в магнії, отриманий помелом суміші 90 ат. %  $MgH_2$  + 10 ат. % Al в атмосфері водню при тиску 150 бар, вказаного ефекту дестабілізації гідридної фази  $Mg(Al)H_2$  при дегідуванні не виявив. Автори [19, 20] повідомляють про спостереження ефекту зниження температури розкладу  $MgH_2$  з 288 до 210 °C за рахунок комплексного легування магнію Al, Ni, Ti(Mn) в процесі синтезу.

В роботах [43-47] кремній використовувався для дестабілізації гідриду магнію. Кремній створює сполуку з відносно міцними зв'язками з Mg ( $Mg_2Si$  створюється при дегідуванні  $MgH_2$  у випадку системи  $MgH_2+Si$ ), котрі зменшують ентальпію дегідування і збільшують рівноважний тиск водню. Розрахунки з використанням табличних термодинамічних параметрів завбачають рівноважний тиск 1 бар при приблизно 20 °C і 100 бар при приблизно 150 °C. Проте кінетика при 150°C занадто повільна для здійснення прямого дегідування/гідрування. Досліджується можливість збільшення швидкості твердофазної взаємодії  $MgH_2$  з Si шляхом модифікації способу виготовлення суміші і додавання хімічних елементів або сполук, таких як Ti, Ni,  $NbF_5$ ,  $TiO_2$ ,  $Cr_2O_3$  [44, 46]. Було показано, що ці каталізатори можуть ефективно прискорювати реакцію дестабілізації в її початку.

В цій статті з метою зниження температури і покращення кінетики розкладу стехіометричного гідриду  $MgH_2$ , досліджена можливість його комплексного легування Si, Ti, Fe методом реактивного механічного сплавлення (РМС). Синтезовано ряд механічних сплавів-композитів (МС) Mg з добавками різного складу перехідних металів Ti, Fe і кремнію та досліджено їх фазовий склад, мікроструктуру, водень-сорбційні властивості, термічну стабільність і

кінетику десорбції водню з використанням методів рентгенівської дифракції (XRD), скануючої електронної мікроскопії (SEM) і термодесорбційної спектроскопії (TDS). Для порівняння нами синтезовано в тому ж самому кульовому млині і при тих же умовах, які використовували для отримання зразків МС, ще один сплав-композит, проте, без будь-яких домішок Si, Ti, Fe. Вибираючи в якості легуючих елементів Ti і Fe, ми враховували той факт, що ці перехідні метали володіють каталітичними властивостями і в ході реактивного механічного сплавлення, виконуючи роль диспергуючого агента, можуть значно покращити кінетику гідрування магнію і, згідно теоретичного прогнозування [4], помітно вплинути на термодинамічну стабільність утвореної в процесі синтезу фази  $MgH_2$ . Для дестабілізації  $MgH_2$ , кремній також було включено до складу добавки.

## 2. Матеріали, методи отримання та дослідження МС

З метою зниження температури, поліпшення кінетики розкладу стехіометричного гідриду  $MgH_2$  в роботі синтезовано ряд нових механічних сплавів-композитів шляхом реактивного помелу у водні порошків: Mg + 5 % ваг. Si + 5 % ваг. Ti + 2 % ваг. Fe (надалі позначено МС1), Mg + 5 % ваг. Si + 5 % ваг. Fe + 2 % ваг. Ti (МС2), Mg + 10 % ваг. Si + 2 % ваг. Ti + 2 % ваг. Fe (МС3), чистий Mg (МС4).

Задачею даного дослідження було отримати вищевказані механічні сплави МС1 – МС4 і дослідити процеси десорбції водню з їх гідридної фази  $MgH_2$  (як зразу після механосинтезу, так і після перших циклів гідрування-дегідрування), і встановити, чи відбувається завдяки вибраному складу легуючих елементів і методу отримання зниження ентальпії утворення гідридної фази  $MgH_2$  і, як наслідок, рівноважної температури її розкладу при постійному тиску водню 1 бар, а також покращення кінетики процесу десорбції водню.

Для виготовлення механічних сплавів-композитів МС1-МС4 використовували вихідні технічні порошки Mg, Si, Ti, Fe чистотою 99,98 %, які мали середній розмір частинок 100; 3; 6,7; 10 мкм відповідно. Механічне сплавлення реактивним помелом сумішей порошків МС1-МС4 проводили в кульовому млині фірми "Retch" із

сталевими кулями в середовищі водню (тиск водню 1,0 МПа, швидкість обертання 450 об./хв., час помелу 20 год.). Співвідношення маси металевих куль до маси оброблюваної суміші порошоків складало 20:1. Слід відзначити, що навмисно були передбачені однакові умови синтезу всіх МС, що дозволяло зробити правильні порівняння впливу домішок з різним складом легуючих елементів на температуру і кінетику розкладу гідридної фази  $MgH_2$  синтезованих МС. Умови прямого гідрування із газової фази зразків всіх МС були також однаковими: після синтезу МС і отримання кривої першої десорбції водню із його зразку останній з реактору не виймався, при температурі 400 °С напускався в реактор водень до тиску 6,0 МПа і при охолодженні зразку разом з піччю здійснювалось його перше (і всі наступні) гідрування з газової фази.

Рентгенофазовий аналіз зразків отриманих МС виконували на автоматичному комп'ютеризованому дифрактометрі типу ДРОН-3М. Дифрактограми отримували в мідному випромінюванні з графітовим монохроматором на дифрагованих променях. З'юмку профілю дифракційних ліній виконували по точкам з кроком сканування  $0,1^\circ$  і часом витримки в кожній точці спектру 20 с. Параметри кристалічної ґратки гідридної фази  $MgH_2$  отриманих МС і об'єм V її елементарної комірки були визначені повнопрофільним методом Рітвельда за допомогою програми Powder Cell 2.4.

Мікроструктури вихідних порошкових сумішей та синтезованих сплавів – композитів досліджені на електронному мікроскопі високої роздільної здатності марки JEOL-JMS-7000M. Зміну розміру частинок порошоків МС після двадцятигодинного РМС оцінювали шляхом вимірювання питомої поверхні порошоків методом BET. Похибка вимірювань не перевищувала 10%.

Дослідження впливу легуючих елементів **Si**, **Ti**, **Fe** на воденсорбційні властивості, термічну стійкість і кінетику процесу десорбції водню з гідридної фази  $MgH_2$  отриманих МС проводили методом термодесорбційної спектроскопії (ТДС) на автоматичній комп'ютеризованій установці. Її оригінальна конструкція [29] дозволяє отримувати криві і спектри термодесорбції водню із гідриду волюмометрично – ізобаричним методом, тобто вимірювати

об'єм десорбованого водню із зразку, що нагрівається із заданою швидкістю в середовищі водню при його постійному тиску від 0,1 до 1,0 МПа, а також виконувати гідрування зразків при тиску водню до 10 МПа і в діапазоні температур від кімнатної до 1200 °С.

### 3. Результати та їх обговорення

#### 3.1. Результати рентгенофазового та мікроструктурного аналізу отриманих МС

На рис. 1 представлені рентгеновські дифрактограми, які були отримані від зразків механічних сплавів МС1-МС3 після їх синтезу ме-

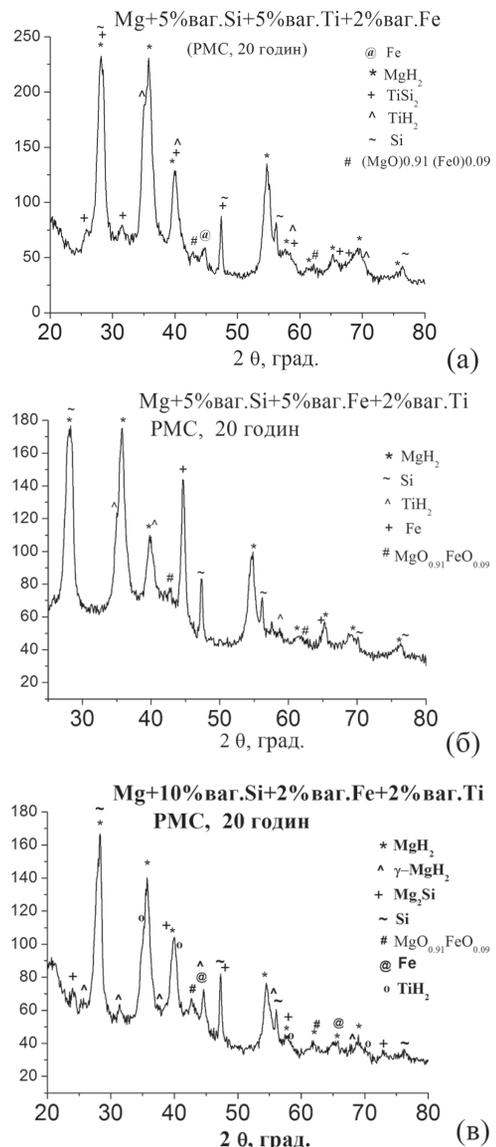


Рис. 1 – Дифрактограми від зразків механічних сплавів МС1, МС2, МС3, отриманих методом РМС: (а) – МС1, (б) – МС2, (в) – МС3.

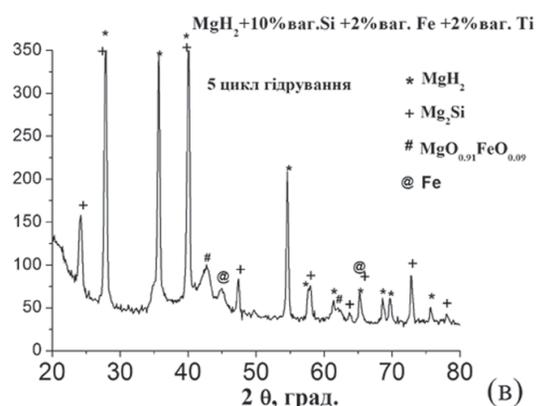
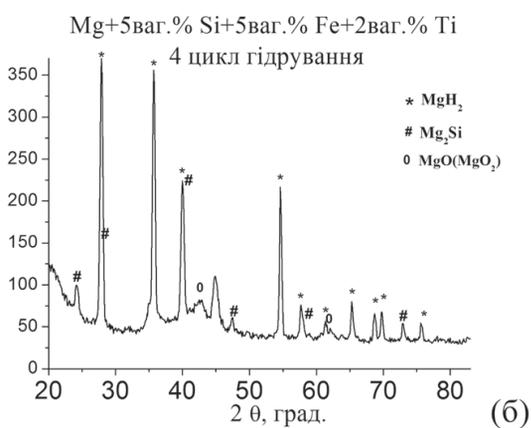
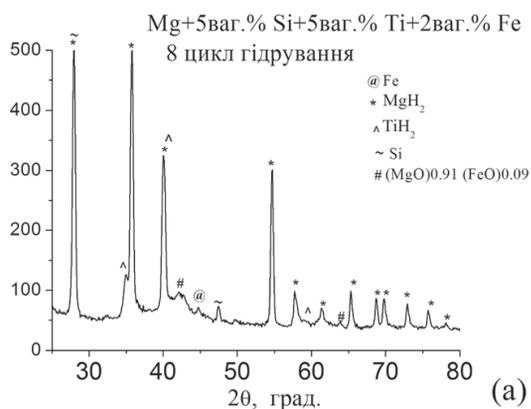
тодом реактивного механічного сплавлення (РМС), і на рис. 2 – після гідрування з газової фази (ГГФ) цих сплавів. Інформація про фазовий склад зразків МС після їх отримання РМС і після ГГФ наведена в таблиці 1. В таблиці також приведено значення середнього розміру частинок порошків механічних сплавів (після РМС), який розраховано виходячи з отрима-

них методом низькотемпературної адсорбції азоту (БЕТ) даних для питомої поверхні.

Як видно з таблиці, в результаті реактивного механічного сплавлення всі механічні сплави (МС1-МС3) виявились композитами, в складі яких окрім гідридної фази  $MgH_2$  виявлено фазу металічного Fe та Si, а також нові кристалічні фази, які не входили до складу вихідних сумішей порошків механічних сплавів і уявляють собою сполуки магнію з киснем та легувальними елементами ( $Mg_2Si$  у випадку МС3) і сполуки  $TiH_2$  та  $TiSi_2$ . Після перших циклів гідрування-дегідрування з газової фази всіх МС відбулися зміни у фазовому складі композитів. У випадку МС1 фаза  $Ti_2Si$  вже відсутня, у випадку МС2 і МС3 замість фази чистого кремнію з'явилась фаза  $Mg_2Si$ . В таблиці 2 приведені значення параметрів кристалічної ґратки і об'єма елементарної комірки для гідридної фази  $MgH_2$  механічних сплавів МС1 – МС4, які було визначено повнопрофільним методом Рітвельда за допомогою програми Powder Cell 2.4.

Для дослідження морфології порошків сплаву МС1, МС2, МС3 була застосована скануюча електронна мікроскопія. На рис. 3 представлена мікроструктура трьох вищевказаних МС. Добре видно, що після механічного диспергування на протязі 20 годин порошки уявляють собою суміш часток з їх розміром від 0,1 мкм до 0,8 мкм и агломератів з розмірами від 2 до 5 мкм (рис. 3, а,в,д). Виходячи з отриманих нами експериментальних даних, середній розмір часток, який в свою чергу складається з нанозерен (середній розмір котрих дорівнює 9-12 нм), у МС1, МС2, МС3 складає відповідно 0,6; 0,4; 0,3 мкм. Після неодноразового гідрування-дегідрування порошків із газової фази, як показали дослідження їх мікроструктури, середній розмір часток зменшується, а середній розмір зерен внаслідок циклічного нагрівання-охолодження збільшується до 50–70 нм. Ці дані корелюють з даними рентгенофазового аналізу. Порівнюючи дифракційні рефлекси від зразку МС до та після циклювання, можна спостерігати в останньому випадку їх помітне звуження (рис.1 та рис. 2).

Порівнюючи мікроструктури всіх трьох механічних сплавів з різним вмістом домішки Si, Ti, Fe, можна побачити, що порошки після РМС мають частки неправильної форми, які агломеруються разом, з типовою для порошкоподібних



**Рис. 2.** Дифрактограми від зразків механічних сплавів МС1, МС2, МС3 після перших циклів їх прямого гідрування з газової фази: (а) – МС1, (б) – МС2, (в) – МС3

Таблиця 1.

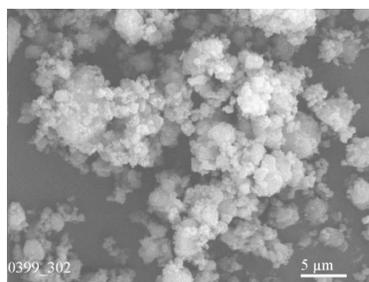
Фазовий склад МС після їх отримання методом РМС і після перших циклів їх гідрування з газової фази (ГГФ)

Механічні сплави-композити	Фазовий склад		D <sub>part.</sub> , μm
	РМС	ГГФ	РМС
MC1 (Mg + 5 ваг.% Si + 5 ваг.% Ti + 2 ваг.% Fe)	Fe, Si, MgH <sub>2</sub> , TiSi <sub>2</sub> , TiH <sub>2</sub> , MgO <sub>0,91</sub> FeO <sub>0,09</sub>	Fe, Si, MgH <sub>2</sub> , TiH <sub>2</sub> , MgO <sub>0,91</sub> FeO <sub>0,09</sub> after 8hydr.	0,6
MC2 (Mg + 5 ваг.% Si + 5 ваг.% Fe + 2 ваг.% Ti)	Fe, Si, MgH <sub>2</sub> , TiH <sub>2</sub> , MgO <sub>0,91</sub> FeO <sub>0,09</sub>	Fe, MgH <sub>2</sub> , MgO <sub>2</sub> , Mg <sub>2</sub> Si after 4hydr.	0,4
MC3 (Mg + 10 ваг.% Si + 2 ваг.% Fe + 2 ваг.% Ti)	Fe, Si, MgH <sub>2</sub> , γ-MgH <sub>2</sub> , Mg <sub>2</sub> Si, TiH <sub>2</sub> , MgO <sub>0,91</sub> FeO <sub>0,09</sub>	Fe, MgH <sub>2</sub> , Mg <sub>2</sub> Si, TiH <sub>2</sub> , MgO <sub>0,91</sub> FeO <sub>0,09</sub> after 5 hydr.	0,3
MC4 (Mg без Si, Ti, Fe)	Mg, MgH <sub>2</sub> , MgO <sub>0,91</sub> FeO <sub>0,09</sub>	Mg, MgH <sub>2</sub> , MgO <sub>0,91</sub> FeO <sub>0,09</sub>	0,7

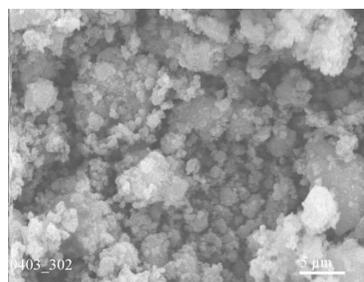
Таблиця 2.

Параметри кристалічної ґратки і об'єм V елементарної комірки для гідридної фази MgH<sub>2</sub> композитів (одиниці параметрів комірки: a, nm; c, nm; V\* 10<sup>-2</sup>, nm<sup>3</sup>)

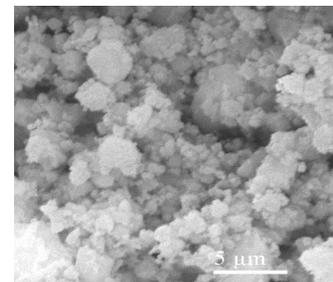
Механічні сплави-композити(після РМС)	MgH <sub>2</sub> фаза
MC1 (Mg + 5 ваг.% Si + 5 ваг.% Ti + 2 ваг.% Fe)	a = 0.45011 c = 0.30413 V = 6.1616
MC2 (Mg + 5 ваг.% Si + 5 ваг.% Fe + 2 ваг.% Ti)	a = 0.45148 c = 0.30430 V = 6.2025
MC3 (Mg + 10 ваг.% Si + 2 ваг.% Fe + 2 ваг.% Ti)	a = 0.45123 c = 0.30345 V = 6.1684
MC4 (Mg без Si, Ti, Fe)	a = 0.45223 c = 0.30157 V = 6.1671



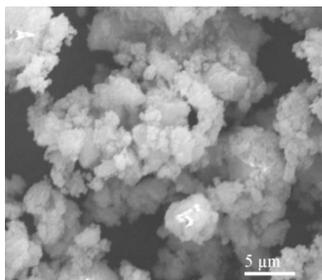
а



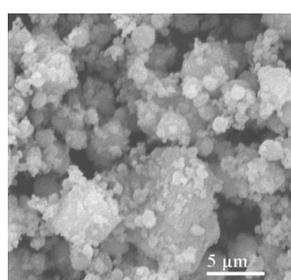
б



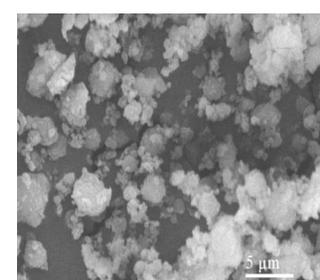
в



г



д



е

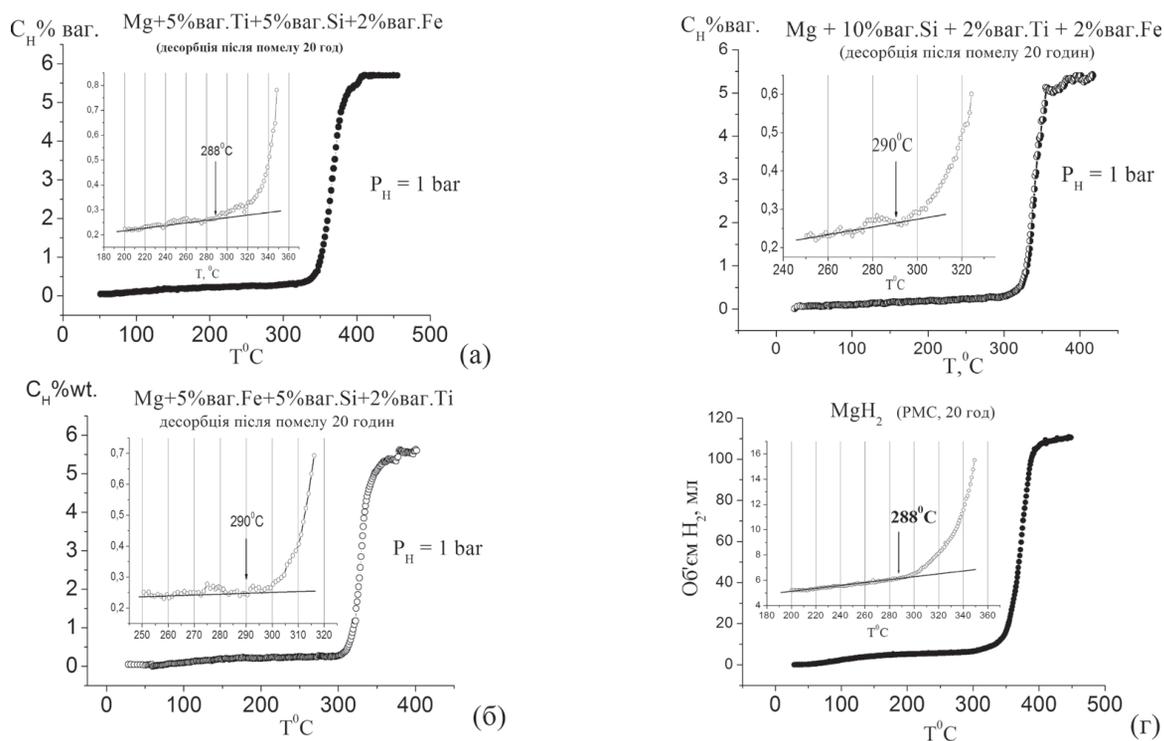
Рис. 3. Мікроструктури механічних сплавів: а,б – Mg + 5 ваг. % Si + 5 ваг. % Ti + 2 ваг. % Fe.; в,г – Mg + 5 ваг. % Si + 5 ваг. % Fe + 2 ваг. % Ti; д,е – Mg + 10 ваг. % Si + 2 ваг. % Fe + 2 ваг. % Ti. а, в, д – після синтезу методом РМС 20 год.; б,г,е – після перших циклів гідрування з газової фази

структур морфологією. Має місце широкий розподіл часток за розмірами в діапазоні від 0,1 мкм до 0,8 мкм. Встановлено, що однорідність часток за розміром підвищується для зразків з більшим вмістом кремнію. Доля часток з середнім розміром 0,1-0,5 мкм у сплаві з 10 % ваг. Si складає 70 % (рис.3, д,е), в той час, як у сплавів з 5 % ваг. Si доля таких часток складає приблизно 30 % (рис.3, а-г). Кремній в композитах в процесі помелу допомагає подрібненню часток утворюваного гідриду магнію внаслідок своєї природної міцності. У порошок сплаву з

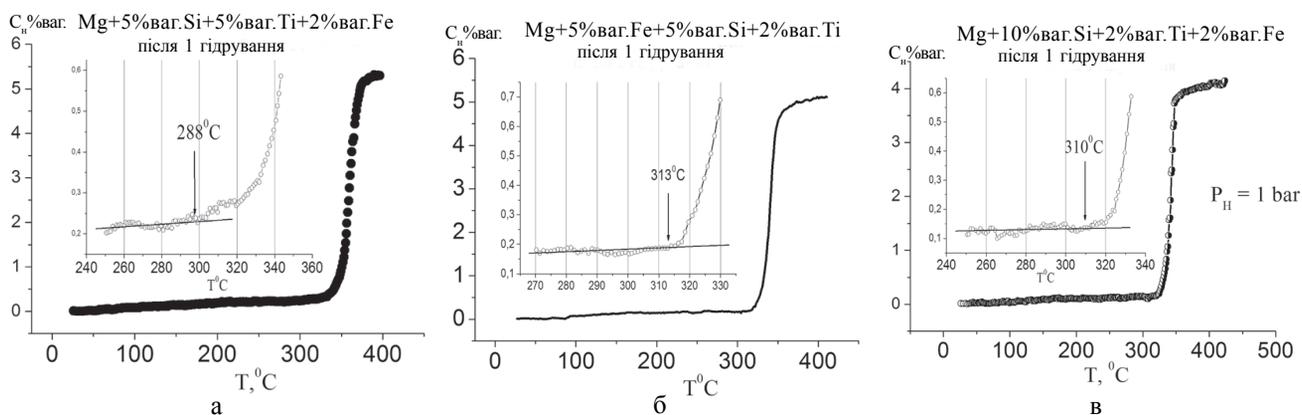
10 % ваг. Si після перших циклів їх гідрування-дегідрування (рис.3, е) спостерігається менша кількість крупних агломератів, в той час як в зразках механічних сплавів з 5 % ваг. Si (рис.3 б, г) таких агломератів більше.

### 3.2. Термічна стабільність механічних сплавів-композитів

Ізобари десорбції водню із зразків МС1-МС4 при першому їх нагріванні після синтезу представлені на Рис. 4, а після їх першого гідрування із газової фази – на Рис. 5. Всі ізобари



**Рис. 4.** Ізобари десорбції водню ( $P_{H_2} = 0.1$  МПа) з гідридної фази  $MgH_2$  механічних сплавів-композитів при першому їх нагріванні (після реактивного механічного сплавлення на протязі 20 годин): а – МС1; б – МС2; в – МС3; г – МС4.



**Рис. 5.** Ізобари десорбції водню з гідридної фази  $MgH_2$  механічних сплавів-композитів після першого їх гідрування з газової фази (при швидкості нагрівання  $3^\circ C/xв.$  і постійному тиску водню 0.1 МПа): а – МС1; б – МС2; в – МС3

були отримані при постійному тиску водню в реакторі 0,1 МПа і швидкості нагрівання зразків 3°C/хв. Маса зразків всіх МС складала 0,15 г. Приведені на рис.4 і рис. 5 ізобари були використані для визначення температури  $T_p$  початку виділення водню із гідридної фази  $MgH_2$  композитів МС1-МС4 (після їх синтезу методом РМС, а також після першого їх гідрування з газової фази) і для визначення їх водневої ємності. Вказані температури і воднева ємність приведені в таблиці 3.

Після отримання приведених на рис. 4 кривих першої десорбції водню із зразків МС, останні з реактору не виймалися, при температурі 400 °С напускався в реактор водень до тиску 6,0 МПа і при охолодженні зразків разом з піччю здійснювалось їх перше пряме гідрування із газової фази. З приведених рисунків 4,5 і таблиці 3 видно, що температура  $T_p$  початку виділення водню з гідридної фази  $MgH_2$  композитів МС1, МС2, МС3 після їх синтезу методом РМС виявилась відповідно рівною 288, 290, 290 °С; після першого їх гідрування з газової фази – 288, 313, 310 °С відповідно. Порівнюючи температуру  $T_p$  початку виділення водню з нелегованої Si, Ti, Fe гідридної фази  $MgH_2$  сплаву-композиту МС4, яка складає 288 °С і практично співпадає з такою ж температурою для сплавів-композитів МС1, МС2, МС3, можна констатувати, що додавання до магнію Si, Ti, Fe практично не призводить до зниження термічної стійкості отриманої РМС гідридної фази  $MgH_2$  всіх трьох МС і, як наслідок, до зниження температури початку десорбції водню. Ми не спостерігали також і зниження температури розкладу гідридної фази  $MgH_2$  досліджених механічних сплавів при рівноважному тиску водню 0,1 МПа (288 °С), яке свідчило би про зниження саме термодинамічної стабільності  $MgH_2$  за рахунок вказаного механічного легування. На наш погляд, по-

ясненням того, що в нашому випадку не відбулося зниження термодинамічної стабільності  $MgH_2$  за рахунок механічного легування Si, Ti, Fe може бути той факт, що в умовах нашого способу отримання  $MgH_2$  в жодному з випадків МС не відбувається утворення твердого розчину в магнії Si, Ti, Fe, гідрид якого  $Mg(Si,Ti,Fe)H_2$  за теоретичним прогнозом [4] повинен мати суттєво нижчу ентальпію утворення за ентальпію утворення  $MgH_2$ , а відтак і більш низьку його термодинамічну стабільність і температуру розкладу. Свідченням того, що в наших умовах синтезу МС методом РМС принаймні гідрид  $Mg(Si,Ti,Fe)H_2$  практично не утворився, або утворився в дуже незначній кількості, може бути, як показав рентгенофазовий аналіз (табл.1), присутність у складі отриманих МС фази  $TiH_2$ ,  $Mg_2Si$ , помітної кількості фази чистого Si та фази чистого Fe, на утворення яких пішла значна кількість додаваних до магнію легуючих елементів Si, Ti, Fe. Як видно з таблиці 2, відсутність очікуваного зменшення об'єму V елементарної комірки гідридної фази  $MgH_2$  композитів МС1, МС2, МС3 в порівнянні з такою гідридної фази  $MgH_2$  композиту МС4 (без легуючих елементів) теж може бути свідченням відсутності утворення в наших умовах синтезу гідриду  $Mg(Si,Ti,Fe)H_2$ , або його утворення в незначній кількості. Аналізуючи дані таблиці 3 можна констатувати зниження водневої ємності у випадку МС1-МС3 після їх гідрування з газової фази, а у випадку МС2 і МС3 – незначне підвищення температури початку десорбції водню з 290 до 313 і 310 °С відповідно. Вказане підвищення температури може бути обумовлене, на наш погляд, відсутністю фази чистого кремнію (який володіє ефектом дестабілізації  $MgH_2$  і сприяє зниженню температури розкладу останнього) і суттєвим збільшенням кількості фази  $Mg_2Si$  в складі МС2 і МС3 після їх гідрування з газової фази. В той же

Таблиця 3.

**Температура початку виділення водню з гідридної фази  $MgH_2$   
механічних сплавів-композитів**

Механічний сплав-композит	Після РМС		Після ГГФ		Дчаст. $\mu m$ РМС
	$T, ^\circ C$	$C_{H_2}, \% \text{ваг.}$	$T, ^\circ C$	$C_{H_2}, \% \text{ваг.}$	
МС1(Mg + 5 ваг.% Si + 5 % ваг. Ti + 2 ваг% Fe)	288	5,7	288	5,3	0,6
МС2(Mg + 5 % ваг. Si + 5 % ваг. Fe + 2 ваг% Ti)	290	5,6	313	5,5	0,4
МС3(Mg + 10 ваг.% Si + 2 ваг% Fe + 2 ваг% Ti)	290	5,4	310	4,1	0,3
МС4 (Mg)	288	5,1	320	6,3	0,7

час слід відзначити, що в результаті 4-10 циклів гідрування-дегідрування МС1, МС2 і МС3 із газової фази [40-42] нами не зареєстровано суттєвих змін характеру кривих десорбції і їх положення в шкалі температур, що може свідчити про зворотність процесу циклічного гідрування-дегідрування отриманих механічних сплавів і відсутність помітної деградації їх воденьсорбційних властивостей.

### 3.3. Кінетика процесу десорбції водню з механічних сплавів-композитів

Кінетику десорбції водню з гідридної фази  $\beta$ - $MgH_2$  всіх синтезованих нами МС після їх

гідрування з газової фази в однакових умовах (400 °С, тиск водню в реакторі 6 МПа, охолодження зразку з піччю) досліджено при постійному тиску водню в реакторі 0,1 МПа і при температурах 310°С і 330 °С. Кінетичні криві десорбції представлені на рисунку 6, а в таблиці 4 для всіх досліджених МС приведено дані про час виділення половини ( $\tau_{1/2}$ ) та повної кількості водню ( $\tau_n$ ).

Як видно з таблиці 4 і наведених на рис. 6 кінетичних кривих, найкращою кінетикою десорбції водню з гідридної фази  $MgH_2$  МС володіє механічний сплав-композит МС3, для якого  $\tau_{1/2}$  і  $\tau_n$  при температурі 310 °С складає

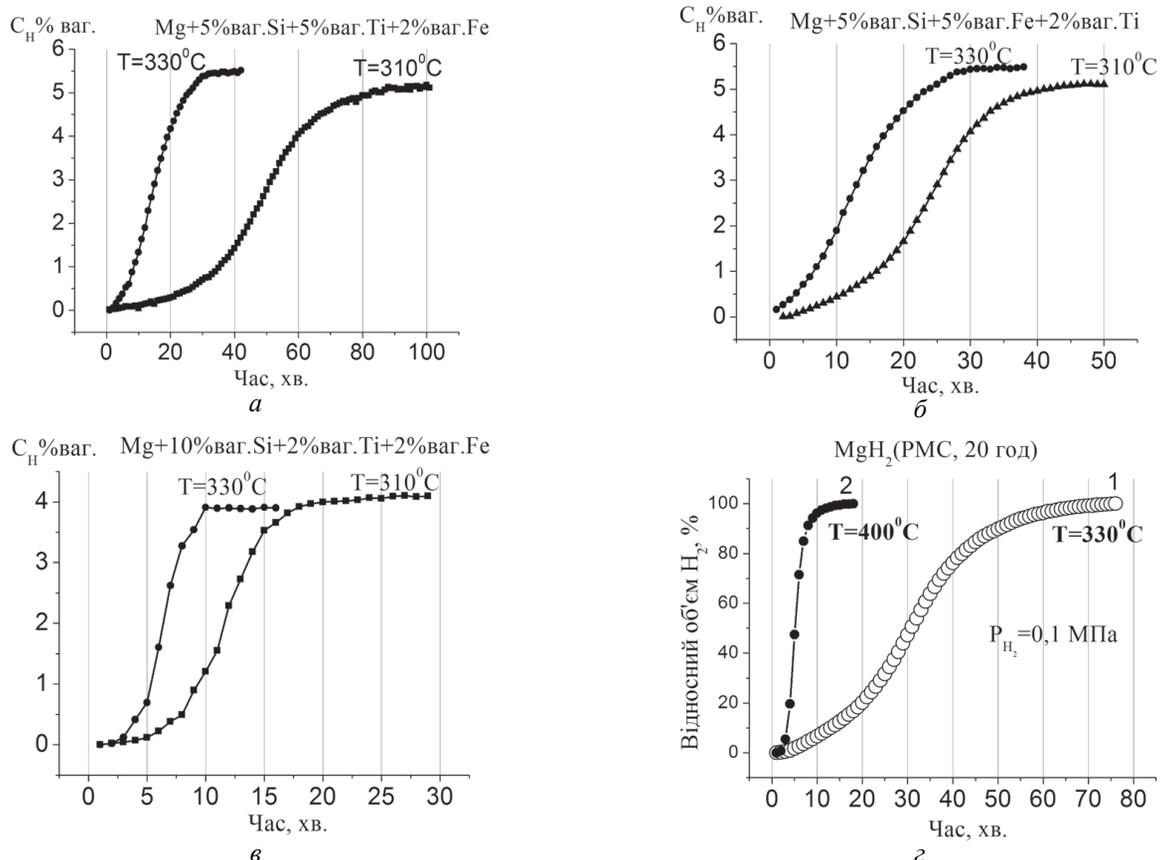


Рис. 6. Кінетичні криві десорбції водню при температурах 310 і 330 °С з гідридної фази  $MgH_2$  механічних сплавів – композитів: (а) – МС1, (б) – МС2, (в) – МС3, (з) – МС4

Таблиця 4.

Час (хв.) виділення половини ( $\tau_{1/2}$ ) і всього водню ( $\tau_n$ ) з гідридної фази  $MgH_2$  композитів при температурах 310 °С, 330 °С і постійному тиску водню 0,1 МПа

Механічний сплав-композит	310 °С		330 °С	
	$\tau_{1/2}$	$\tau_n$	$\tau_{1/2}$	$\tau_n$
МС1 (Mg+ 5вар.%Si + 5%вар. Ti+ 2вар%Fe)	48	90	14	30
МС2(Mg+ 5вар.%Si + 5%вар. Fe + 2вар%Ti)	24	48	12	28
МС3(Mg +10вар.% Si +2вар%Fe+2вар%Ti)	11,5	20	6,3	10
МС4(Mg)			30	80

відповідно 11,5 та 20 хв., а при температурі 330 °С – 6,3 та 10 хв. Найгіршою кінетикою, як видно з тієї ж таблиці 4, володіє МС1, для якого час  $\tau_n$  повного виділення водню при температурах 310 °С і 330 °С складає відповідно 90 та 30 хв. Якщо порівняти приведені на рис. 6 а,б,в кінетичні криві для МС1, МС2, МС3 з кінетичною кривою десорбції водню з гідридної фази  $MgH_2$  МС4 (рис.6 г), яка отримана тим же методом і в тих же умовах, то можна помітити суттєву різницю в часі, який виявився необхідним для виділення всього водню при температурі 330 °С: 30, 28 і 10 хв. у випадку МС1, МС2, МС3 і 80 хв. у випадку МС4. Приведене порівняння вказує на те, що додавання до магнію Si, Ti, Fe суттєво покращує кінетику процесу десорбції водню з гідридної фази  $MgH_2$  всіх МС, і найбільше прискорення процесу десорбції водню забезпечила домішка 10% ваг. Si + 2% ваг. Ti + 2% ваг. Fe. В покращенні кінетики процесу десорбції водню з гідридної фази  $MgH_2$  МС1 (Mg + 5 ваг. % Si + 5 % ваг. Ti + 2 ваг. % Fe) і МС2 (Mg + 5 ваг. % Si + 5 % ваг. Fe + 2 ваг. % Ti) головну роль, на наш погляд, зіграли Fe і Ti, які, володіючи високими каталітичними властивостями, сприяли рекомбінації водню на поверхні часток гідридної фази, і, як наслідок, зниженню також її термічної стійкості. В покращенні кінетики процесу десорбції водню з гідридної фази  $MgH_2$  механічного сплаву МС3 (з 10 % ваг. Si) суттєву роль, на наш погляд, зіграв також і кремній, концентрація якого в домішці до магнію в цьому випадку механічного сплаву в 5 разів перевищувала концентрацію титану або заліза. Кремній не володіє такими високими каталітичними властивостями, як титан та залізо, і не впливає, як останні, на хімічний стан поверхні часток. Але він в процесі реактивного помелу виконує роль ефективного диспергатора, сприяє зменшенню середнього розміру зерен гідридної фази  $MgH_2$  механічного сплаву і, як наслідок, покращенню кінетики процесу десорбції водню з нього. Підтвердженням такому заключенню можуть бути приведені в таблиці 1 результати мікроструктурних досліджень зразків всіх механічних сплавів, які засвідчили найменший середній розмір зерен гідридної фази  $MgH_2$  саме у випадку МС3 (Mg + 10 % ваг. Si + 2 % ваг. Fe + 2 % ваг. Ti), де концентрація кремнію найвища, а кінетика процесу десорбції водню найкраща (табл. 1 і 4).

## Висновки

Реактивним помелом в атмосфері водню суміші порошку Mg з різним складом домішки Ti, Fe та кремнію синтезовано нові сплави-композити з пониженою термічною стабільністю та покращеною кінетикою розкладу їх гідридної фази  $MgH_2$ .

Досліджено вплив легуючих елементів Si, Ti, Fe на воденьсорбційні властивості, термічну стійкість і кінетику процесу десорбції водню з гідридної фази  $MgH_2$  отриманих МС.

Встановлено, що додавання до магнію одночасно Ti, Fe і Si призводить до суттєвого покращення кінетики десорбції водню із гідридної фази  $MgH_2$  отриманих МС, про що свідчить експериментально зареєстроване значне скорочення часу виділення половини і всього десорбованого водню. Зниження термодинамічної стабільності гідриду  $MgH_2$  за рахунок його легування Si, Ti, Fe не виявлено. Результати даних досліджень можуть бути використанні при розробці нових воденьсорбуючих матеріалів для водневої енергетики.

## REFERENCES

### [СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ]

1. Oelerich W., Klassen T., Borman R. *Metal oxides as catalysts for improved hydrogen sorption in nanocrystalline Mg-based materials*, *J. Alloys Compound*. 2001; 315: 237–242.
2. Degouche Z., Goyette J., Bose T. K. and et al. *Moisture effect on hydrogen storage properties of nanostructured  $MgH_2$  – V – Ti composite*. *Int. J. Hydrogen Energy* 2003; 28: 983–988.
3. Huot J., Pelletier J. F., Lurio L. B. and et al. *Investigation of dehydrogenation mechanism of  $MgH_2$  – Nb nanocomposites*. *J. Alloys Compound*. 2003; 348: 319–324.
4. Shang C. X., Bououdina M., Song Y. and et al. *Mechanical alloying and electronic simulations of ( $MgH_2$  + M) systems (M = Al, Ti, Fe, Ni, Cu, Nb) for hydrogen storage*. *Int. J. Hydrogen Energy* 2004; 29: 73–80.
5. Bassetti A., Bonetti E., Pasquini L. and et al. *Hydrogen desorption from ball milled  $MgH_2$  catalyzed with Fe*. *J. Eur. Phys. B* 2005; 43: 19–27.
6. Hanada N., Ichikawa T., Fujii H., *Catalytic effect of Ni nanoparticle and Nb oxide on H-desorption properties in  $MgH_2$  prepared by ball milling*. *J. Alloys Compound*. 2005; 404–406: 716–719.
7. David E. *Nanocrystalline magnesium and its properties of hydrogen sorption*. *J. Achiev. Mat. Manufact. Eng.* 2007; 20: 87–90.
8. Dobrovolsky V. D., Ershova O. G., Solonin Yu. M. and et al. *The influence of TiB<sub>2</sub> upon thermal stability of a hydride phase of the Mg-based mechanical alloy*. *J. Alloys Compound*. 2008; 465: 177–182.

9. Polanski M., Bystrzycki J. Comparative studies of the influence of different nanosized metal oxides on the hydrogen-sorption properties of magnesium hydride. *J. Alloys Compound*. 2009; 486: 697–701.
10. Liu D. M., Fang C. H., Zhang Q. A. Hydrogen storage properties of  $MgH_2$ -(Sr, Ca),  $AlH_3$  composite. *J. Alloys Compound*. 2009; 485: 391–395.
11. Sabitu S. T., Gallo G. Goudy A. J. Effect of  $TiH_2$  and  $Mg_2Ni$  additives on the hydrogen storage properties of magnesium hydride. *J. Alloys Compound*. 2010; 499: 35–38.
12. Mao J., Guo Z., Yu X. and et.al. Enhanced hydrogen sorption properties of Ni- and Co-catalyzed  $MgH_2$ . *Int. J. Hydrogen Energy* 2010; 35: 4569–4575.
13. Tian M., Shang C. Nanostructured  $MgH_2$  catalyzed by TiC nanoparticles for hydrogen storage. *J. Chem. Technol. Biotech- nol*. 2011; 86: 69–74.
14. Rohit R. Sh., Anand P. T., Shaz M. A. and et.al. Studies on de/rehydrogenation characteristics of nanocrystalline  $MgH_2$  cocatalyzed with Ti, Fe and Ni. *Int. J. Hydrogen Energy* 2013; 38: 2778–2784.
15. Bobet J.-L., Akiba E., Darriet B. Influence of 3D-metal addition on  $MgH_2$  synthesis 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.
16. Imamura H., Kusahara M. Minami S. Carbon nanocomposites synthesized by high-energy mechanical milling of graphite and magnesium for hydrogen storage. *Acta Mater*. 2003; 51: 6407–6414.
17. Shang C. X., Guo Z. X. Effect of carbon on hydrogen desorption and absorption of mechanically milled  $MgH_2$ . *J. Power Sources* 2004; 129: 73–80.
18. Klyamkin S. N., Tarasov B. P., Straz E. L. and et.al. Ball milling synthesis and properties of hydrogen sorbents in magnesium hydride-graphite system. *Int. Sci. J. Alternat. Energy Ecol*. 2005;1 (21): 27–29.
19. Spassov T., Rangelova V., Solsona P. Hydriding/dehydriding properties of nanocrystalline  $Mg_{87}Ni_3Al_3M_7$  ( $M = Ti, Mn, Ce, La$ ) alloys prepared by ball milling. *J. Alloys Compound*. 2005; 398: 139–144.
20. Delchev P., Solsona P. Drenchev B. 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. Alloys Compound*. 2005; 388: 98–103.
21. Ming A. Hydrogen storage properties of magnesium based nanostructured composite materials. *Mater. Sci. Eng., B* 2005; 117: 37–44.
22. Montone A., Grboviu J., Bassetti A. Microstructure, surface properties and hydrating behavior of Mg-C composites prepared by ball milling with benzene. *Int. J. Hydrogen Energy* 2006; 31: 2088–2096.
23. Huang Z. G., Guo Z. P. Calka A. Noticeable improvement in the desorption temperature from graphite in rehydrogenated  $MgH_2$ /graphite composite. *J. Alloys Compound*, 2007; 427: 94–100.
24. Lillo-Rydenas M. A., Guo Z. X. Aguey-Zinsou K. F. Effects of different carbon materials on  $MgH_2$  decomposition. *Carbon* 2008; 46: 26–137.
25. Ershova O. G., Dobrovolsky V. D., Solonin Y. M and et.al. Influence of Ti, Mn, Fe, Ni addition upon thermal stability and decomposition temperature of the  $MgH_2$  phase of alloys synthesized by reactive mechanical alloys. *J. Alloys Compound*. 2008; 464: 212–218.
26. Ershova O., Dobrovolsky V. Solonin Yu. About manner and mechanisms of reduction of thermal firmness of Mg, Ti, Y-based mechanical alloys. In: *Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems*. Berlin: Springer; 2008, p. 429–436.
27. Ershova O., Dobrovolsky V., Solonin Yu. Thermal stability and hydrogen sorption properties of the  $MgH_2$  hydride derived by the reactive milling of the Mg +10 wt.% Ti mixture. In: *Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems*. Berlin: Springer; 2008, p. 467–472.
28. Kwon S.-N., Baek S.-H., Mumm R. D. and et.al. Enhancement of the hydrogen storage characteristics of Mg by reactive mechanical grinding with Ni, Fe and Ti. *Int. J. Hydrogen Energy* 2008; 33: 4586–4592.
29. Ershova O.G., Dobrovolsky V.D., Solonin Yu.M. and et.al. The effect of Al on thermal stability and kinetics of decomposition of  $MgH_2$  prepared by mechanochemical reaction at different conditions. *Materials Chemistry and Physics* 2015; 62: 408 – 416.
30. Bambhaniya K. G., Grewal G. S., Shrinet V and et.al. Hydrogen storage properties of  $MgH_2$ -SiC composites. *Int. J. Hydrogen Energy* 2012; 37: 3671–3676.
31. Ershova O. G., Dobrovolsky V. D., Solonin Yu. M. Mechanical alloys: Mg-Me ( $Me = Al, Ti, Fe$ ) study of hydrogen-sorption properties, thermal resistance and the kinetics of the process of hydrogen desorption. *Fiz. Khim. Tverd. Tila* 2013; 14(1): 101–107.
32. Bououdina M., Guo Z. X. Comparative study of mechanical alloying of MgAl and MgAlNi mixtures for hydrogen storage. *J. Alloys Compound*. 2002; 336: 222–231.
33. Tanniru M., Slattery D. K., Ebrahimi F. A study of stability of  $MgH_2$  in Mg-8 at.% Al alloy powder. *Int. J. Hydrogen Energy* 2010; 35: 3555–3564.
34. Tanniru M., Slattery D. K., Ebrahimi F. A study of phase transformation during the development of pressure-composition- isotherms for electrodeposited Mg-Al alloys. *Int. J. Hydrogen Energy* 2011; 36: 639–647.
35. Zhou C., Fang Z. Z., Lu J. and et.al. Thermodynamic destabilization of magnesium hydride using Mg-based solid solution. *J. Phys. Chem. C* 2014; 118: 11526–11535.
36. Bouaricha S., Dodelet L. P., Guay D. and et.al. Hydriding behavior of Mg-Al and leached Mg-Al compounds prepared by high-energy ball-milling. *J. Alloys Compound*. 2000; 297: 282–293.
37. Stampfer J. F., Holley C. E., Suttle J. F. The magnesium-hydrogen system. *J. Amer. Chem. Soc.* 1960; 82: 3504–3508.
38. Ershova O. H., Dobrovolsky V. D., Khyzhun O. Yu. And et.al. XPS and TDS studies of the mechanism of influence of the surface and alloying titanium admixtures on the thermal resistance and kinetics of desorption of hydrogen from the hydride phase of composites obtained by using various methods. *Fiz. Khim. Tverd. Tila* 2011;12(4): 1044–1051.
39. Dobrovolsky V. D., Ershova O. H., Solonin Yu. M. Investigation of the influence of Al and Ni admixtures to magnesium on the temperature and kinetics of decomposition of the  $MgH_2$  hydride phase of mechanical alloys. In: *Proc. of the Sci. Report Session "Hydrogen in the Alternative Power Industry and Novel Technologies"*. Kiev; 2013, p. 39.

40. Єршова О., Добровольський В., Солонін Ю. Вплив домішок Si, Fe, Ti, на температуру та кінетику дісоціації MgH<sub>2</sub>, отриманого реактивним механічним сплавленням. *Металлофізика и новейшие технологии* 2017; 39(11): 1557-1571.
41. Єршова О.Г., Солонін, Ю. М., Добровольський В.Д. и др. Воденьсорбційні властивості, термічна стійкість та кінетика розкладу гідридної фази MgH<sub>2</sub> механічного сплаву магнію з Si, Ti, Fe. *Відновлювана енергетика* 2017; 2: 26-33.
42. Єршова О.Г., Добровольський В.Д., Солонін Ю.М. Термічна стійкість та кінетика десорбції водню з гідридної фази MgH<sub>2</sub> механічного сплаву магнію з Si, Ti, Fe. *Відновлювана енергетика*. 2018; 4:23-31.
43. Vajo John J. *Altering Hydrogen Storage Properties by Hydride Destabilization through Alloy Formation: LiH and MgH<sub>2</sub> Destabilized with Si*. *J. Phys. Chem. B* 2004; 108:13977-13983.
44. Polanski M., Bystrzycki J. *The influence of different additives on the solid-state reaction of magnesium hydride (MgH<sub>2</sub>) with Si*. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2009; 34: 7692 – 7699.
45. Paskevicius D.A., Sheppard A., Chaudhary C.J. and et.al. *Kinetic limitations in the Mg-Si-H system*. *J. of Hydrogen Energy*. 2011; 36:10779 -10786.
46. Motoki Shimada, Hisashi Tamaki, Eiji Higuchi. *Kinetic Analysis for Hydrogen Absorption and Desorption of MgH<sub>2</sub>-Based Composites*. *J.of Materials and Chemical Engineering Jul*. 2014;2(3): 64-71.
47. Chaudhary Anna-Lisa, Paskevicius M., Sheppard D.A.. *Thermodynamic destabilisation of MgH<sub>2</sub> and NaMgH<sub>3</sub> using Group IV elements Si, Ge or Sn*. *J. Alloys Compd*. 2015; 623: 109-116.

## INFLUENCE OF Ti, Fe AND Si ON, THERMAL STABILITY AND KINETICS OF THE DECOMPOSITION OF THE MgH<sub>2</sub> SYNTHESIS BY REACTIVE MECHANICAL ALLOYING

Ershova O.G., Dobrovolsky V.D., Solonin Y.M.

In this work, with the aim of lowering the temperature, improvement the kinetics of the decomposition of stoichiometric MgH<sub>2</sub> hydride the possibility of its complex doping by Si, Ti, Fe using the method of reactive mechanochemical alloying (RMA) has been investigated. Mechanical alloys Mg+5 % wt. Si + 5 % wt. Ti +2 % wt. Fe, Mg + 5 % wt. Si + 5 % wt. Fe + 2 % wt. Ti, Mg + 10 % wt. Si + 2 % wt. Ti + 2 % wt. Fe have been synthesized. Their phase composition, microstructure, hydrogen sorption properties, thermal stability, hydrogen desorption kinetics have been investigated employing the XRD, SEM, TDS methods. The hydrogen desorption isobars and kinetic curves have been obtained at the first heating after RMA synthesis of MA samples, after the next cyclic hydrogenation from gas phase. It is found that Si, Ti, Fe additives to magnesium significantly improve hydrogen desorption kinetics process of MgH<sub>2</sub> hydride phase of obtained MAs. However, the effect of thermodynamic stability reducing of MgH<sub>2</sub> hydride phase as a result of its complex doping was not observed. The developed materials allow their use at stationary application conditions.

# ОПТИМІЗАЦІЯ СКЛАДУ, ТЕХНОЛОГІЇ ВИГОТОВЛЕННЯ ВОДЕНЬСОРБУЮЧИХ ТА ПОВІТРЯНИХ ЕЛЕКТРОДІВ ДЛЯ МН-ПОВІТРЯНОГО ЕЛЕМЕНТУ ОБОРотної ФОТОЕЛЕКТРОХІМІЧНОЇ КОМІРКИ

Щербакова Л.Г., Патлун Д.В., Грайворонська К.В., Солонін Ю.М.

Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М.Францевича НАНУ,  
03680, Київ-142, вул. Кржижановського, *larisa\_c@ukr.net*

Вивчення та розробка перспективних джерел струму є одними із найголовніших завдань сучасної електрохімії. В першу чергу увага звертається на пошук нових та удосконалення вже використовуваних активних мас електродів. В останні роки виникла ідея створення джерела струму нового типу, а саме, – фотоелектрохімічного напівпровідникового елемента з накопиченням водню, оминаючи стадію одержання газоподібного водню [1]. В якості накопичуючого електроду запропоновано використати сплави-сорбенти водню, що можуть утворювати сполуки з воднем – металогідриди (МН). Основною перевагою гідридного методу зберігання водню є компактність та висока безпека із-за невисокого тиску водню. Крім того, поглинання водню МН катодами реалізується в області більш анодних потенціалів і з більшими швидкостями, ніж виділення водню на Pt електроді, в результаті для протікання загального електрохімічного процесу необхідна більш низька перенапряга, ніж при електролізі [2]. Для створення вторинного фото електрохімічного джерела струму планується розробка МН-повітряного елемента, в якому хімічна енергія накопиченого МГ-електродом при фото електрохімічному заряді водню може бути використана для генерування електричної енергії.

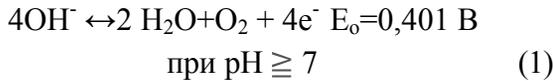
Для виробництва енергії з водневих палив найбільш перспективними вважаються паливні елементи, що пов'язано з їх низькою температурою і високим ккд. В останнє десятиріччя з'явилися дослідження з створення паливних комірок, у яких в якості одного з елек-

тродів використовується матеріал з запасеним воднем – металогідрид [3]. На основі теоретичних оцінок експериментальних результатів показано, що реалізація такого типу паливної комірки, що містить металогідридний і повітряний електроди в лужному електроліті технічно можлива [4]. Система працює як паливна комірка з вбудованою ємністю, тому що водневе паливо в аноді накопичується у вигляді гідриду при електро- або фотоелектрохімічному заряді під дією сонячного світла. Паливна комірка може тому, бути розцінена як акумулятор, який перезаряджається подібно нормальному вторинному джерелу струму, але яка має перевагу, оскільки не потребує при перезаряді витрати електроенергії або газоподібного водню. В комірці використовується повітряний катод. Переваги в використанні кисню: практично необмежена і безкоштовна доступність повітря, а також зменшення маси та вартості джерела струму завдяки відсутності тяжких і дорогих окисників – оксидів металів.

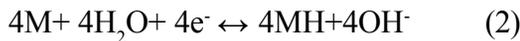
Металгідрид МН-повітряні системи привертають суттєву увагу дослідників протягом останніх 20-ти років [3-9]. У комерційних Ni-MH батареях нікелевий електрод має приблизно таку ж вагу, як і МН-електрод, і дає лише 2/3 від ємності МН-електрода. Значне збільшення питомої енергії на одиницю ваги (близько 15–20 %) може бути досягнуто шляхом заміни важкого Ni-електрода легким повітряним. З цієї причин, зважаючи на більш низьку напругу системи МН-повітряний електрод, питома енергії на одиницю ваги вища порівняно з системою

Ni-MH. Використовуючи повітряний електрод, що здатний до обох реакцій як відновлення кисню так і його виділення (біфункціональний) можна створити оборотні акумуляторні батареї. Зарядна і розрядна реакція системи MH-повітря протікають наступним чином:

Позитивний (повітряний) електрод:



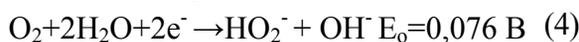
Негативний (MH-електрод):



Загальна реакція  $2\text{H}_2\text{O} + 4\text{M} \leftrightarrow 4\text{MH} + \text{O}_2$  (3)

Загальна ємність батареї лімітується ємністю MH-електрода, повітряний електрод не заряджається та не розряджається, на ньому лише відновлюється або виділяється кисень. Падіння ємності в процесі циклювання залежить від складу MH сплаву, його обробки, структури, а також різних експериментальних параметрів (температура, склад електроліту та ін.)

Повітряні електроди, в свою чергу, мають ряд недоліків, усуненню яких присвячені багаточисленні дослідження. Ці недоліки пов'язані як і з конструкцією газодифузійних повітряних електродів, так і з кінетикою протікання електрохімічних процесів, що відбуваються на цих електродах. Реакція відновлення кисню (РВК) в водних розчинах може протікати двома шляхами: прямий чотирьох електронний шлях і двох електронний через утворення пероксиду. В прямому чотирьох електронному шляху кисень безпосередньо відновлюється до  $\text{OH}^-$  (реакція 1). В пероксидному двох електронному – до  $\text{HO}_2^-$ , що супроводжується наступним відновленням  $\text{HO}_2^-$  до  $\text{OH}^-$  по реакції [10]:



Пероксидний шлях РВК частіше зустрічається в лужних розчинах, а прямий 4-х електронний відбувається при дисоціативній адсорбції на поверхні металічного каталізатору.

Як правило, електрод складається з суміші пористого вуглецю та каталізаторів, що прискорюють реакції відновлення та виділення  $\text{O}_2$ . Відсутність дешевих, стабільних та ефективних каталізаторів для РВК на катоді, як і раніше, являється основною перешкодою для комерціалізації оборотних джерел струму з повітряним

електродом, зокрема і з металогідридним електродом. Каталізатори на основі Pt (наприклад, сплави Pt і Pt-Ru) непривабливі із-за високої вартості, що суттєво перешкоджає їх високому темпу використання. Великі зусилля були прикладені до синтезу каталізаторів з активністю, щонайменше, порівняною з таковою для Pt, але з більш вигідною міцністю та набагато меншою собівартістю [11]. В багатьох роботах приводиться детальне дослідження з визначення найкращого каталітичного матеріалу і оптимізації активності батареї. В теперішній час найкращі результати отримані в MH-повітряний комірках, в яких у якості каталітичних матеріалів повітряний електродів використовували наступні матеріали: оксиди металів ( $\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{MnO}_2$ ), шпінелі (типу  $\text{LaMnO}_3$ ) та перовскіти (типу  $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,30}\text{MnO}_3$ ).

*Метою роботи* було розробка та дослідження нових магнійвмісних матеріалів для виготовлення на їх основі воденьсорбуючих електродів та визначення впливу складу повітряних електродів на ефективність протікання на них катодних реакцій в області потенціалів відновлення кисню у лужному електроліті. Визначення складів повітряних електродів, які можуть бути використані як негативні електроди для розряду MH-анода в MH-повітряному елементі.

Фазовий склад и структуру зразків сплавів досліджували дифрактометричним методом, використовуючи ДРОН-3М з фокусуванням по Бреггу-Брентано. Зйомка велася в  $\text{Cu K}\alpha$  монохроматичному випромінюванні в інтервалі кутів  $2\theta$  від 20 до 80 градусів з кроком сканування  $0,05^\circ$ , час інтегрування становив 5 секунд. Монохроматором був монокристал графіту на вторинному пучку. Дифрактограми оброблялися з використанням програми SciDAVis 1.D009. Мікрофотографії поверхні електродів, а також дослідження розподілу магнію в сплаві отримати використовуючи Superprobe 733 X-raymicroanalyzer JEOL.

Електрохімічні характеристики електродів досліджували в стандартній скляній трьохелектродній комірниці у 30% розчині КОН з платиновим проти електродом і ртутно-оксидним ( $\text{Hg}/\text{HgO}$ ) електродом порівняння. У роботі використано комп'ютеризовані потенціостат-гальваностат PGSTAT4-16 та гальваностат Charg4 Chan. Воденьсорбуючі електроди у вигляді

таблеток діаметром 8 мм виготовляли з суміші порошків сплаву (0.05 г) і міді (0.15 г), яку запресовували у Ni-сітку. З метою активації поверхні і відновлення частково окисненого порошку-зв'язки (міді) електроди піддавали контактній активації у робочому електроліті у парі з Zn-анодом (10 хвилин). Кінетичні характеристики оборотного поглинання водню електродами досліджували за допомогою циклічної вольтамперометрії (ЦВА) в області потенціалів  $-1.2 \leq E \leq -0.6$  В, поступово збільшуючи швидкість розгортки потенціалу (V) від 1 до 50 мВ/с. Характер залежності максимального анодного струму ( $i_{an}$ ) окиснення абсорбованого електродом (при розряді) от скорості развертки потенціала ( $i_{an}-V^{-1/2}$ ) використаний для визначення лімітуючої стадії процесу розряду. Для визначення циклоустійкості електродів їх заряджали та розряджали струмами 75 мА/г, розряд проводили до досягнення електродом кінцевого потенціалу -0,60 В. Всі потенціали наведено відносно Hg/HgO електроду порівняння.

При створенні повітряних електродів біло досліджено поведінка окремих компонентів електродів (основи, каталізаторів, зв'язуючого) в області потенціалів відновлення/окиснення кисню. В якості металевих електродів Pt (пластинка площею  $S=0.75$  см<sup>2</sup>) та Ni (пластинка  $S=1$  см<sup>2</sup>). Повітряні електроди склались з двох шарів: каталітичного та газодифузійного. Для виготовлення електродів на основі вуглецю в якості електропровідної основи було використано сажу марки KS-5 (розмір частинок 5 мкм, площа близько 30 м<sup>2</sup>/г). У якості гідрофобного агента та зв'язуючого використовували політетрафторетилен (ПТФЕ) в 2-х видах: порошок і колоїдній суспензії (62 ваг.%). Як каталізатори РВК використовували порошки оксидів марганцю та кобальту, їх суміші, а також синтезовані нами сполуки срібла: Ag<sub>2</sub>O, перманганат срібла AgMnO<sub>4</sub> [22] та нікелат срібла AgNiO<sub>2</sub> [23]. Співвідношення гідрофобних та гідрофільних матеріалів в каталітичному шарі було (1): (4) по масі. Газодифузійний шар містив 45% ПТФЕ та 55% вуглецевого матеріалу (сажи). Газодифузійний шар був більш гідрофобним, ніж каталітичний.

Для виготовлення композитного електроду складу (% ваг.): K(x %) + KS-5(80-x %) + ПТФЕ (20%), суміш сажи (вугілля) и сухого зв'язую

чого (ПТФЕ) у співвідношенні (3: 1) та каталізатора розтирали в агатовій ступці, додаючи в якості диспергатора пропіловий спирт. Отриману тістоподібну суміш сушили на протязі 1 години при температурі 80°C. Потім суміш запресовували ( $P = 5$  Т/см<sup>2</sup>) у нікелевий кошик. До електроду у вигляді таблетки діаметром 8 мм і товщиною близько 0.9 мм ( $S = 1$  см<sup>2</sup>) контактним зварюванням припаювали нікелевий струмовідвід.

### Створення та дослідження воденьсорбуючих магнійвмісних матеріалів на основі La-Mg-Ni

Електродні матеріали входять в число основних факторів, що впливають на роботу вторинних нікель-металогідридних (Ni-MH) акумуляторів. Протягом останніх 20 років традиційні водень сорбуючі сплави типу AB<sub>5</sub> (на основі LaNi<sub>5</sub>) широко використовували в якості матеріалів катода для даного типу батарей, однак невисока розрядна ємність (до 320 мА\*год/г) лімітує їх використання у майбутньому в акумуляторах з високою питомою енергією. В останні 10-15 років воденьсорбуючі сплави на основі La-Mg-Ni (типу AB<sub>3</sub>) привернули увагу дослідників, т.к. електрохімічна ємність деяких сплавів була на 20-25 % вище (до 400 мА\*год/г), ніж у комерційних сплавів типу AB<sub>5</sub> [12,13]. Ці сполуки відрізняються складною структурою та багатофазним складом. Хімічний і фазовий склад, структура і гомогенність сплавів суттєво впливають на електрохімічні характеристики матеріалів даної системи, і в значній мірі залежать від способу їх отримання та подальших обробок [13-15]. Складність введення магнію при плавці спонукала дослідників до розробки нових методик та умов багатостадійного формування інтерметалічних сполук на основі La-Mg-Ni (типу AB<sub>3</sub>). Кадир з співробітниками [16] успішно синтезували ряд нових потрійних сплавів RMg<sub>2</sub>Ni<sub>9</sub> (де R = PЗМ) шляхом спікання суміші MgNi<sub>2</sub> з інтерметалідами RNi<sub>5</sub> або безпосередньо спіканням елементів сплаву. Аналогічним процесом спікання Ченом і Ляо з колегами [17-18] було отримано декілька видів сплавів на основі R-Mg-Ni зі структурою PuNi<sub>3</sub>-типу.

Ємність за воднем сплавів на R-Mg-Ni-основі тісно корелює з їх структурними особли-

востями, особливо їх фазовим складом і числом фаз. Останні в значній мірі визначаються умовами отримання і складом сплавів. Однак до сих пір відсутні дешеві і технологічні способи отримання сплавів типу R-Mg-Ni з заданою структурою і складом. Істотним недоліком сплавів на R-Mg-Ni- основі зі стехіометрією  $x = 3.0-4.0$  є їх невисока циклоустійкість. Для подолання цього недоліку пропонується введення Co і Al в ці сплави. Значне роздрібнення зерен і окислення (корозія) активних компонентів (La, Mg) в процесі циклування є двома головними факторами, відповідальними за втрату ємності  $AB_3$ -3.5-типу сплавами на основі La-Mg-Ni. В окремих роботах показано, що відпал дозволяє усунути сегрегації компонентів і поліпшити структуру сплавів, проте позитивний ефект дуже залежить від складу сплаву [19, 20]. Найкращий результат одержано на сплаві  $La_{0.7}Mg_{0.3}Ni_{2.8}Co_{0.5}$  після відпалу при  $850\text{ }^\circ\text{C}$  на протязі 8 годин; він демонстрував високу розрядну ємність (414 мАгод/г) та більш високу циклоустійкість [21].

У даному розділі представлено результати дослідження можливості одержання магній-вмісних водень сорбуючих сплавів на основі La-Mg-Ni (типа  $AB_3$ ) різними методами (аргонно-дуговим, індукційним, спіканням суміші порошків), та дослідження їх структури, фазового складу та електрохімічних характеристик в залежності від умов їх одержання. Для одержання інтерметалідів типу La-Mg-Ni ( $AB_3$ ) методами плавлення у якості вихідного було використано сплав  $LaNi_{3.9}Co_{0.7}$ , а при одержанні методом спікання порошків – сплав  $LaNi_3$ . Обидва сплави попередньо були отримані дугового плавкою в атмосфері аргону з металів (La, Ni і Co; чистота > 99.9 мас.%). Обидва сплави однофазні, тип і параметри решітки фаз представлено в таблиці 1.

Відомо, що температура плавлення металевого Mg ( $650\text{ }^\circ\text{C}$ ), набагато нижче, ніж у інших

складових елементів, таких як La ( $920\text{ }^\circ\text{C}$ ), Ni ( $1455\text{ }^\circ\text{C}$ ), Co ( $1495\text{ }^\circ\text{C}$ ). Крім того, для магнію характерна висока летючість (швидкість випаровування) навіть при незначних температурах вище, ніж температура плавлення. Тому при отриманні магній вмісних сплавів плавкою у вихідний сплав  $LaNi_{3.9}Co_{0.7}$  замість магнію вводили магній-нікелеву лігатуру, виплавлену індукційним методом. Хімічний аналіз показав, що вміст компонентів в лігатурі Mg - 63,4 мас.% і нікелю - 36,4 мас.%, тобто склад лігатури –  $(Mg_2Ni+Ni)$ .

Зміна фазового складу вихідного сплаву  $LaNi_{2.9}Co_{0.7}$  після введення магнію в залежності від методу плавки представлено в таблиці 2.

Відно, що при введенні магнію при обох типах плавки утворюються 2-х-фазні матеріали. Фаза  $AB_3$ -типу є основною фазою, друга фаза  $AB_3$ -типу міститься в кількості близько 15 мас.%, незалежно від способу введення магнію.

Дослідження катодного і анодного процесів на електродах з вихідного  $LaNi_{3.9}Co_{0.7}$  і 2-х фазних сплавів, отриманих після введення магнію, показало їх ідентичність, незалежно від технології введення магнію (табл. 3). В області потенціалів заряду (перенапряга  $\eta \leq 0.10\text{ V}$ ) катодний процес протікає досить легко незалежно від способу введення магнію. Кількість електронів, що приймає участь у електрохімічному акті знайдена за формулою (1) для усіх електродів  $z = (0.82-1)$ , що відповідає одноелектронній реакції переносу заряду:  $M + H_2O + Ie^- = MH + OH$ . Сплав, одержаний індукційним методом, має менший струм обміну та більш високий поляризаційний опір, що може бути наслідком часткового окислення сплаву при даному способі одержання.

Дослідження поведінки електродів в області потенціалів розряду показало, що на всіх трьох електродах процес десорбції водню буде, переважно, лімітувати його дифузією в об'ємі електроду, про що свідчить лінійний характер залежності  $i_{an} - V^{-1/2}$ , одержаний на всіх сплавах.

Таблиця 1.

Тип та параметри решітки вихідних матеріалів

Об'єкт дослідження	Основні фази	Просторова група	Параметри решітки		Об'єм решітки ( $\text{Å}^3$ )
			$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	
Магнієва лігатура	Mg	P63/mmc	3,2029	5,2000	310.55
	$Mg_2Ni$	P6 <sub>2</sub> 22	5.205	13.230	
$LaNi_{3.9}Co_{0.7}$	$LaNi_{2.9}Co_{0.7}$	P6/mmm	5.0407	3.9908	87.81
$LaNi_3$	$LaNi_3$	R $\bar{3}m$	5.0798	24.9434	557.40

Дослідження розрядної ємності і циклостійкості, показало, що електроди як з вихідного, також з 2-х фазних магнієвмісних сплавів швидко (2-4 цикла) досягають максимального значення розрядної ємності ( $C_{\text{макс}}$ ), яка дорівнює 265-270 мА\*год/г (рис. 1, табл. 3).

Зменшення ємності від числа циклів (n) практично лінійно. У цій області сплав, якій не підвергся корозії, продовжує поглинати і десорбувати водень, як і в кожному попередньому циклі і, тому, нахил ( $dC/dn$ ) залишається практично постійним. Розраховане за формулою (3) значення втрати досліджених сплавів ( $\Delta g$ ) при оборотному поглинанні водню досить високе (0.6-0.7), тому як вихідний, також магнієвмісні сплави показують низьку циклостійкість: на протязі 70-80 циклів втрата ємності електродами зі сплавів складе 50%.

Після відпалу (970 °С 2 години, аргон) 2-х фазного магнієвмісного матеріалу, одержаного індукційним методом, відбувається зміна фазового складу: сплав містить одну фазу типу  $AB_5$ . Кінетичні характеристики відпаленого сплаву гірші, ніж у 2-х фазного матеріалу: відбувається зменшення густини струму обміну у 2.5-3.5 рази при одночасному підвищенні поляризаційного опору, а число активаційних циклів до

досягнення  $C_{\text{макс}}$  зросло з 3 до 13 циклів, (табл. 3).  $C_{\text{макс}}$  відпаленого сплаву на 23 % нижче, а характер її спаду при циклюванні ( $C_{\text{макс}}$  -n) змінюється в порівнянні з 2-ох фазним сплавом (рис.1). Повільний спад ємності при подальшому циклюванні дозволяє прогнозувати, що електрод втратить 50% своєї  $C_{\text{макс}}$  у 277 циклі. Таким чином, відпал призводить до гомогенізації сплаву за складом, до погіршення кінетичних і сорбційних характеристик, але до

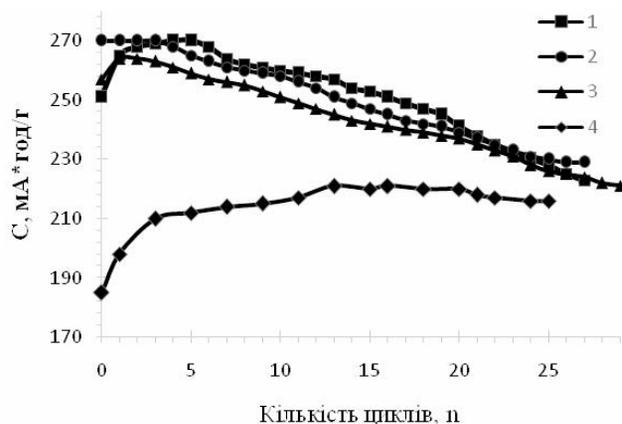


Рис. 1. Циклостійкість електродів на основі сплаву  $LaNi_{3.9}Co_{0.7}$ : 1 – вихідний сплав; 2, 3 – після введення магнію аргоно-дуговим (2) та індукційним (3) методами; 4 – після відпалу

Таблиця 2.

Характеристики фаз у сплавах, отриманих введенням магнієвої лігатури при різних типах плавки

Спосіб одержання	Основні фази (мас. %)	Просторова група	Параметри решітки, Å		Об'єм решітки, Å <sup>3</sup>
			a	c	
Вих. $LaNi_{3.9}Co_{0.7}$ арг-дуг.	$AB_5$ – 100%	P6/mmm (191)	5,0120	3,9797	86,57
$LaNi_{3.9}Co_{0.7}$ + MgNi-лигат. (аргонно-дугова плавка)	$AB_5$ – 84,8%	P6/mmm (191)	5,0226	3,9850	87,06
	$AB_3$ – 15,2%	R3m (166)	5,0346	24,9100	546,79
$LaNi_{3.9}Co_{0.7}$ + MgNi-лигат. (індукційна плавка)	$AB_5$ – 84,9%	P6/mmm (191)	5,0228	3,9811	86,98
	$AB_3$ – 15,1%	R3m (166)	5,0610	24,9100	552,54
$LaNi_{3.9}Co_{0.7}$ + MgNi-лигат. (індукційна плавка+відпал)	$AB_5$ – 100%	P6/mmm (191)	5,0254	4,0201	87,92

Таблиця 3.

Порівняльна характеристика вихідного і 2-х фазних магнієвмісних сплавів, отриманих різними методами плавлення

Характеристики	$LaNi_{3.9}Co_{0.7}$	$La_{(1-x)}Mg_xNi_{2.9}Co_{0.7}$ Арг.-дуг.плавка	$La_{(1-x)}Mg_xNi_{2.9}Co_{0.7}$ Індукційна плавка	
			Без відпалу	Відпал (1250 °С, 2год, Ar)
Густина струму обміну (мА/см <sup>2</sup> )	4.1	4.0	2.73	1.58
Поляризаційний опір (Ом*м)	4.70	4.75	5.8	6.3
$C_{\text{макс}}$ (мА*год/г)	270	270	265	221
Число активаційних циклів	4	3	2	13
Втрата сплаву у циклі, $\Delta g$ , %	0,71	0,71	0,61	0.18
Число циклів до втрати 50% $C_{\text{макс}}$	70	70	82	277

поліпшення стійкості сплаву при оборотному поглинанні водню.

Для одержання магнієвмісного сплаву типу La-Mg-Ni методом спікання в якості вихідних матеріалів було використано сплав  $\text{LaNi}_3$ , порошки Mg (марки МПФ-4), та нікелю (марка ПНЕ-1). Кількість магнію у шихті ( $\text{LaNi}_3 + \text{Mg} + \text{Ni}$ ) брали з надлишком 0,1 % від розрахункової. Одержану шихту змішували на протязі біля двох годин з додатком невеликої кількості спирту з метою запобігання розшарування. Потім шихту було спресовано у пігулки діаметром 10 мм і вагою 1г.

Спікання зразків сплавів проводили у кварцовому реакторі, який 3 рази заповнювався очищеним аргоном з балону після попереднього видалення з нього повітря за допомогою вакууму. Очистка аргону від слідів кисню проводилась шляхом пропускання газу крізь нагріту до 800 °C стружку цирконію, яка находилась у кварцевій трубці. Для осушки аргону від слідів води його пропускали крізь колонку, заповнену порошком  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

З метою зниження втрат магнію при нагріванні нами використовувалася 2-х ступенева схема нагріву вихідної суміші порошків. На першій стадії спікання проводили нагрівання зразків вихідної шихти при температурі нижче температури плавлення магнії (640 °C) на протязі 2-х годин. Реактивне спікання сплавів проводили на другій ступені при температурах 850 °C, 950 °C та 1020 °C протягом 4 годин. По результатам рентгенофазного аналізу матеріал, отриманий шляхом спікання при 640 °C, містить 4 фази (таблиця 4): вихідну фазу  $\text{LaNi}_3$  і нову фазу  $\text{LaNi}_5$ , в співвідношенні близькому до 1:1, фазу  $\text{LaMg}_2\text{Ni}_9$  (АВЗ-типу), фаза

$\text{Mg}_2\text{Ni}$  була присутня у слідовій кількості (таблиця 1). Основу одержаного на першій стадії матеріалу складали сплави з структурами типів  $\text{PuNi}_3$  і  $\text{CaCu}_5$ .

Результати дослідження структури та фазового складу матеріалів після спікання зразків на другій ступені свідчать про залежність їх від температури спікання: зі зростанням температури кількість фаз в спеченому матеріалі зменшувалось до однієї основної –  $\text{LaNi}_5$  (рис. 2, кр.б-д).

Мікроструктура спечених матеріалів значно змінювалась зі зміною температурного режиму їх отримання: спікання при температурах 640 та 850 °C призводить до істотного подрібнення і гомогенізації частинок сплаву (рис. 3 а, в); спікання при температурах  $\geq 950$  °C призводило до укрупнення зерен сплаву та появи на них пор (рис. 2). Після спікання спостерігається більш рівномірний розподіл магнію в об'ємі сплаву, та концентрація його в магнієвмісних фазах  $\text{LaMg}_2\text{Ni}_9$ ,  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  (б,г).

Встановлено залежність оборотного поглинання водню, максимальної розрядної ємності і її зміни при циклуванні від температури спікання на другому ступені. Незважаючи на

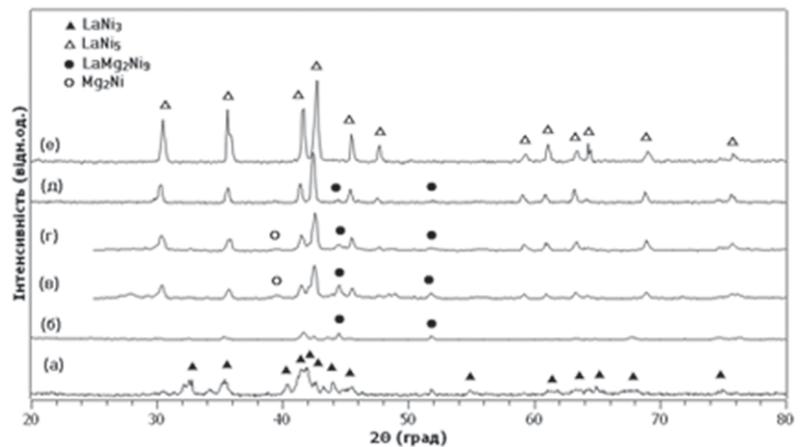


Рис. 2. Дифрактограми зразків сплавів  $\text{LaNi}_3$  (а) і  $\text{LaNi}_5$  (е) і матеріалів після спікання при температурах (°C): б-640; в-850; г-950; д-1020

Таблиця 4.

Характеристики фаз у вихідних і спечених при 640 °C зразках

Матеріал	Основна фаза	Просторова група	Параметри решітки		Об'єм решітки
			a, Å	c, Å	
$\text{LaNi}_3$ -вихідний	$\text{LaNi}_3$	$R\bar{3}m$	5,0798	24,9434	557,40
Спечений при 640°C	$\text{LaNi}_3$	$R\bar{3}m$	5,0860	24,8204	556,01
	$\text{LaNi}_5$	$P6/mmm$	5,0020	3,9872	86,39
	$\text{LaMg}_2\text{Ni}_9$	$R\bar{3}m$	4,9189	23,8711	500,18
	$\text{Mg}_2\text{Ni}$	$P6_22$	5,205	13,23	310,55

те, що основною фазою спечених сплавів є сплав  $\text{LaNi}_5$ , перенапряга протікання катодного процесу і швидкості його реалізації набагато менше, ніж на електроді з литого сплаву  $\text{LaNi}_5$ , причому з ростом температури спікання ця різниця збільшується. В області потенціалів розряду процес десорбції водню на спечених матеріалах лімітується його дифузією в об'ємі електрода (залежність  $i_{\text{ан}} - V^{1/2}$  лінійна) на відміну від електродів зі сплавів  $\text{LaNi}_3$  і  $\text{LaNi}_5$  (змішаний контроль) (рис. 4). Відпал спечених матеріалів при  $850^\circ\text{C}$  погіршує кінетику протікання обох процесів на виготовлених з них електродах.

Зростання температури спікання при отриманні сплаву призводить до затруднення його активації: кількість активаційних циклів заряду/розряду збільшується від 3-5 ( $850^\circ\text{C}$ ) до 10-14 циклів (при  $\geq 950^\circ\text{C}$ ). Встановлено, що максимальна розрядна ємність електродів ( $C_{\text{max}}$ ) суттєво збільшується з зростанням температури отримання матеріалу: електроди зі спеченого при  $1020^\circ\text{C}$  матеріалу показали максимальну ємність (рис. 5, таблиця 5).

Показано, що втрата ємності у перших 20 циклах заряду/розряду ( $C_c$ ) електродами зі спечених матеріалів менша, ніж електрода з литого  $\text{LaNi}_5$  (таблиця 5). Показана недоцільність

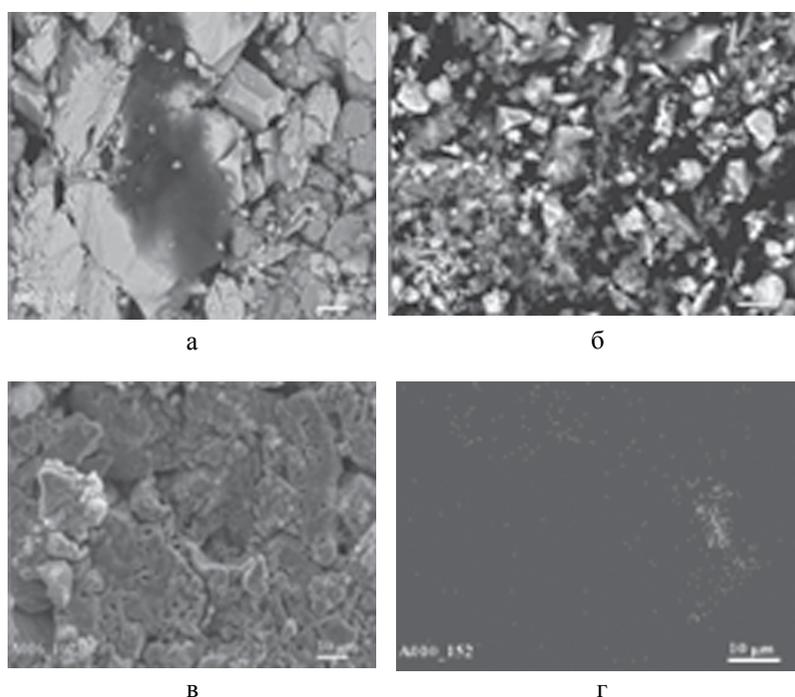


Рис. 3. Зображення поверхні (у відображених електронах) електродів, виготовлених з вихідної шихти до (а) і після спікання при  $640\text{--}840^\circ\text{C}$  (б,) і  $950^\circ\text{C}$ (в). Розподіл магнію у спеченому (г) електроді

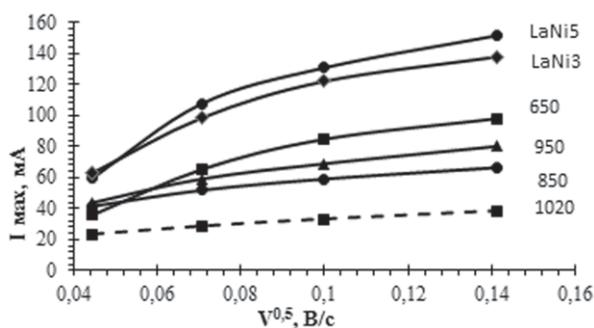


Рис. 4. Залежність максимального струму анодного окислення водню від швидкості поляризації електродів зі сплавів  $\text{LaNi}_3$ ,  $\text{LaNi}_5$  і матеріалів, отриманих спіканням при різних температурах

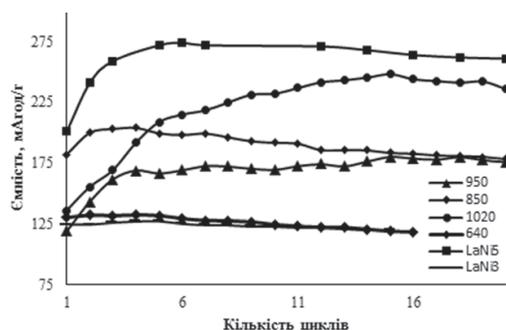


Рис. 5. Циклісткість електродів з сплавів  $\text{LaNi}_3$ ,  $\text{LaNi}_5$  і матеріалів, отриманих спіканням при різних температурах

Таблиця 5.

Порівняльні характеристики електродів з вихідних та спечених сплавів

Параметр	Сплави					
	LaNi <sub>5</sub>	LaNi <sub>3</sub>	A	B	C	D
Умови одержання	Індукц. плавка	Вакумн. плавка	Спікан. 650 °С 2 год.	Спікан. 650 °С 2ч 850 °С 4год.	Спікан. 650 °С 2год. 950 °С 4 год.	Спікан. 650 °С 2год. 1020 °С 4год.
Фазовий склад	LaNi <sub>5</sub>	LaNi <sub>3</sub>	LaNi <sub>5</sub> основ. LaNi <sub>3</sub> основ. LaMg <sub>2</sub> Ni <sub>9</sub>	LaNi <sub>5</sub> основ. LaNi <sub>3</sub> доміш LaMg <sub>2</sub> Ni <sub>9</sub>	LaNi <sub>5</sub> осн. LaMg <sub>2</sub> Ni <sub>9</sub>	LaNi <sub>5</sub> осн.
C <sub>макс</sub> , мАгод/г	275	127.5	132.6	170	180	248
C <sub>20</sub> , мАгод/г	261	110.0	120	109	176	245
C <sub>20</sub> /C <sub>макс</sub> , %	95.3	89.1	90.5	88.5	97.7	98.7

проведення додаткового відпалу спечених зразків при 850 °С (5 годин).

Встановлено, що LaNi<sub>5</sub>, який утворюється при спіканні відрізняється від литого аналогу зростанням параметра *a* і об'єму елементарної решітки (на 0.7–1.5 %). Це може бути пов'язано з частковим окисненням частинок сплаву при спіканні, внаслідок чого погіршуються активізаційні та кінетичні характеристики спечених сплавів.

#### Дослідження каталітичної активності добавок (каталізаторів) в реакціях відновлення кисню на композитних катодах

Дослідження кінетики протікання катодних процесів на платиновому електроді показало, що концентрація КОН має суттєвий вплив на реакцію відновлення кисню (РВК): на катодній поляризаційній кривій в 1 М розчині лугу присутні 2 піки, в той час як в 7 М розчині – тільки один (рис.6 а). Залежність пікових струмів реакції відновлення від швидкості сканування (від 5 мВ/с до 50 мВ/с) вказує на протікання катодних процесів при потенціалах обох піків переважно з дифузійним контролем, зміщення потенціалів максимумів не відбувається.

Теза про те, що РВК на Pt-електроді, головним чином, протікає по 4-електроному шляху (реакція 1) спростовується результатами, отриманими в інших дослідженнях. В роботі [24] зроблений висновок, що зі збільшенням концентрації КОН кінетика РВК значно інгібується із-за зменшення розчинності кисню і збільшенні в'язкості середовища. Механізм також змінюється, і шлях РВК зміщується від передачі

4-х електронів з утворенням ОН<sup>-</sup> до 2-х електронного переносу шляхом утворення стабільного НО<sub>2</sub><sup>-</sup> (реакція 4).

Виявлено, що додавання у 7 М розчин КОН Н<sub>2</sub>О<sub>2</sub> (0,16 ваг.%) призводить до зміщення початкового потенціалу Pt електроду у катодному напрямку на 0,1-0,15 В та збільшує на порядок величину струму при потенціалі піку (рис. 6 б). Таким чином, поява 1-шого пікового струму на Pt електроді, вірогідніше, пов'язано з протікання 2-електронної реакції відновлення пероксиду.

Катодне відновлення кисню на нікелевому електроді протікає зі швидкостями в 20-30 разів нижчими, ніж на платині незалежно від рН електроліту.

ЦВА криви, одержані на пресованому електроді складу: сажа KS-5 (80 %) + ПТФЕ (20%) характеризуються стійкістю катодних струмів (1-3 мА/см<sup>2</sup> видимої поверхні) в області потенціалів (від 0.5 В до -0.8 В) та наявністю незначного піку струму при E=0.13 В.

Ефективність каталізатора (К) відновлення кисню в значній мірі залежить від можливості його редокс перетворення в області потенціалів відновлення кисню. Досліджено каталітичну активність добавок в реакціях перетворення кисню на композитних катодах з складом активного шару (мас. %): К (x %) + KS-5 (80-x %) + ПТФЕ (20%) в 7 М розчині КОН насиченому киснем (продувка).

MnO<sub>2</sub> характеризується двоелектронним шляхом реакції відновлення О<sub>2</sub>, високою активністю розкладу пероксиду та достатньою стабільністю в концентрованому лужному розчині. Встановлено, що введення в сажі навіть

5% каталізатору  $\text{MnO}_2$  призводить до зростання струмів при потенціалах відновлення кисню у 2-3 рази в порівнянні зі значеннями струмів на електроді з сажі без каталізатору, максимальний струм спостерігається в області потенціалів  $-0,2 - -0,5$  В (рис.7 а кр.3,4). Збільшення вмісту каталізатору до 40% призводить до різкої зміни форми ЦВА кривої, що, вірогідніше, пов'язано з електрохімічним перетворенням самого каталізатору.

Введення в сажу 5%  $\text{Co}_3\text{O}_4$  не призводить до пришвидшення катодного процесу в порівнянні з електродом без добавки (рис.7 а кр.1,2), а збільшення концентрації  $\text{Co}_3\text{O}_4$  до 40% збільшує значення струмів в 5 разів лише в області потенціалів позитивніше 0,1 В. Порівняння результатів електрохімічних досліджень показало, що використання в якості каталізатора РВ кисню  $\text{MnO}_2$ , навіть в низькій концентрації (5 мас.%), ефективніше, ніж оксиду  $\text{Co}_3\text{O}_4$  в концентрації 20 мас.%.

Дослідження у якості каталізаторів відновлення кисню суміші оксидів ( $\text{MnO}_2 + \text{Co}_3\text{O}_4$ ) у кількостях (5 + 5); (5 + 10) та (10+10) (у ваг. %) показало, що додавання до 5%  $\text{MnO}_2$  такої ж кількості  $\text{Co}_3\text{O}_4$  призводить до загального збільшення катодного струму, а додавання більшої його кількості (10%) – несуттєво пришвидшує швидкість протікання процесу, проте значно збільшує струм у піку ( $E = -0,4$  В) (рис.7 б). Подальше зростання вмісту  $\text{MnO}_2$  у суміші до 10 мас.% призводить до зростання струму не тільки у піку, але і в широкій області потенціалів (0,4...-0,6 В), як і при введенні в електрод 10%  $\text{MnO}_2$  (рис.7 б к.3) Мабуть, значення катодних струмів є сумарними струмами про-

цесів відновлення кисню та реакції відновлення марганцю:  $\text{Mn}^{+4}/\text{Mn}^{+3}$ .

Дослідження характеру зміни початкового потенціалу композитного електроду з каталізатором (10%  $\text{MnO}_2 + 10 \text{Co}_3\text{O}_4$ ) у 7 М розчині КОН в присутності різної кількості пероксиду водню  $\text{H}_2\text{O}_2$  показало, що ріст концентрації  $\text{H}_2\text{O}_2$  призводить до зміщення потенціалу електроду в негативному напрямку, при концентрації 0.16 ваг.%  $\text{H}_2\text{O}_2$  він досягає  $-0.2$  В. Одночасно спостерігається збільшення катодних струмів у тій же області потенціалів як і на Ртелектроді в присутності  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Схожу зміну початкового потенціалу в присутності пероксиду зафіксували також і на електродах іншого складу. Це, вірогідніше, пов'язано з одночасним протіканням на електроді як реакції анодного окислення, так і відновлення  $\text{H}_2\text{O}_2$  до досягнення динамічної рівноваги обох процесів (струму обміну).

У якості каталізаторів відновлення кисню синтезовані та дослідженні сполуки на основі Ag: оксид срібла  $\text{Ag}_2\text{O}$ , перманганат срібла  $\text{AgMnO}_4$  та нікелат срібла  $\text{AgNiO}_2$ . Катодні криві, одержані на електродах з каталізаторами  $\text{Ag}_2\text{O}$  та  $\text{AgMnO}_4$  мають схожий характер появи першого піку при  $E = 0.15-0.10$ В, пов'язаного, вірогідніше, з відновленням оксиду срібла. Проте,  $\text{AgMnO}_4$  значно прискорює катодний процес у області більш негативних потенціалів, а на катодній кривій з'являється другий пік при потенціалах, близьких до потенціалу відновлення  $\text{MnO}_2$ . Катодна поведінка електроду з каталізатором  $\text{AgNiO}_2$  відрізняється як областю потенціалів появи піку, так і значно меншими катодними струмами (рис. 8).

Введення в електроліт  $\text{H}_2\text{O}_2$  (0,16 мас.%) також призводить до зміщення початкового потенціалу електродів, що містять сполуки срібла, проте на катодних кривих не спостерігається поява нових піків, і практично не змінюються величини струмів як у піках, так і в усій дослідженій області потенціалів.

Була розроблена та виготовлена з оргскла МН-повітряна комірка (рис. 9 а).

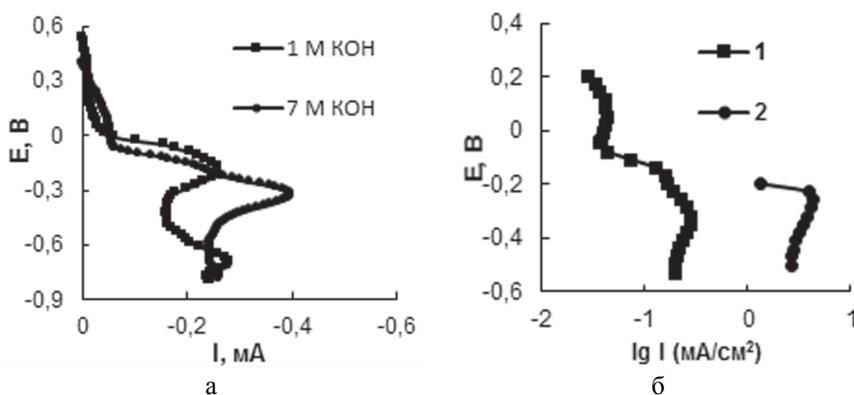


Рис. 6. Катодні криві, одержані на Pt-електроді в розчині КОН с різною концентрацією (а), та у 7 М розчині КОН (б) без (1) та с додаванням  $\text{H}_2\text{O}_2$ (2)

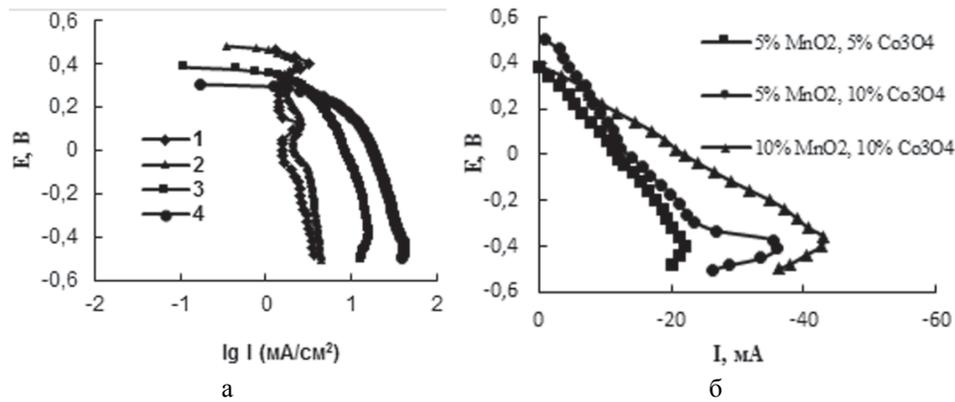


Рис. 7. Катодні криві, отримані на електродах К (х %) + KS-5 (85-х %) + ПТФЄ (15%) в 7М розчині КОН. а – (% ваг): 1 – без каталізатора; 2 – 5%  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , 3 – 5%  $\text{MnO}_2$ ; 4 – 10%  $\text{MnO}_2$ , б – каталізатори суміші оксидів

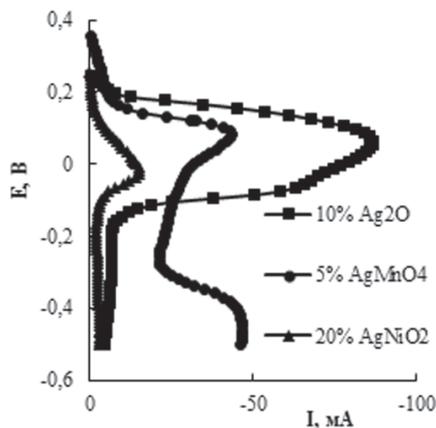
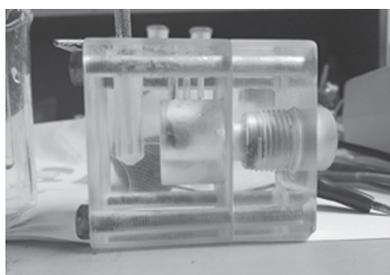
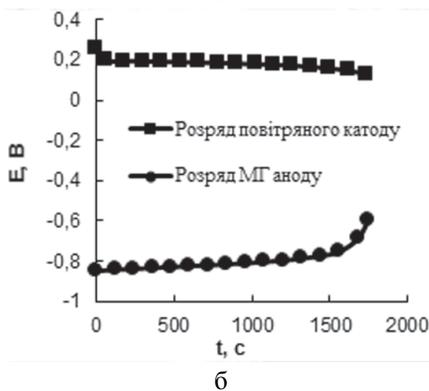


Рис. 8. Катодні криві, отримані на електродах К (х %) + KS-5 (80-х %) + ПТФЄ (20%)



а



б

Рис. 9. МН-повітряна комірка (а) та потенціали МН-анода та повітряного електродів у ході розряду (б)

Вона складається з 2-х частин, в одній з яких знаходяться МН-електрод, Pt протиелектрод та електрод порівняння, а в іншому – повітряний електрод. Обидві частини комірки з'єднуються болтами. Комірка дозволяє проводити дослідження як повітряного, так і МН-електрода, використовуючи 3-х електроду схему поляризації. В той же час можна проводити попередньо заряд гідридного електроду з подальшим його розрядом в парі з повітряним катодом, фіксуючи значення потенціалу МН-анода при розряді (до  $E = -0.6$  відн.  $\text{Hg}/\text{HgO}$  е.п.) і загальну напругу комірки.

На рисунку 9 б показано криві розряду МН-анода зі сплаву  $\text{LaNi}_{4.6}\text{Co}_{0.7}$  (див.табл.3) в парі з повітряним електродом, активний шар якого вміщував 20 ваг.% нікелату срібла. Комірка працювала при токи розряду 100 мА/г МН при кімнатній температурі. Видно, що плато потенціалів при розряді обох електродів дуже стійке, напруга комірки при розряді близька до 1.0 В.

## Висновки

Створено лабораторна МН-повітряна комірка, яка дозволяє проводити дослідження як повітряного, також МН-електрода, використовуючи 3-х електроду схему поляризації. В той же час є можливість проводити попередньо заряд гідридного електроду з подальшим його розрядом у парі з повітряним катодом, фіксуючи значення потенціалу МН-анода при розряді та напругу комірки.

Досліджено можливості одержання магній-вмісних водень сорбуючих сплавів на основі  $\text{La-Mg-Ni}$  (типа  $\text{AB}_3$ ) для створення воденьсор-

буючих електродів. Сплави виготовлено з використанням різних методів одержання (аргонно-дуговим, індукційним, спіканням суміші порошків) та досліджено їх структуру, фазовий склад та електрохімічні характеристики. Встановлено, що при введенні в сплав  $\text{LaNi}_{3.9}\text{Co}_{0.7}$  (тип  $\text{AB}_5$ ) магнієвої лігатури ( $\text{Mg}_2\text{Ni}+\text{Ni}$ ) незалежно від способу плавки утворюються 2-х-фазні матеріали: фаза  $\text{AB}_5$ -типу ( $\text{LaNi}_{3.9}\text{Co}_{0.7}$ ) є основною фазою, вміст магнієвмісної фази  $\text{AB}_3$ -типу ( $\text{La}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Ni}_{3-y}\text{Co}_y$ ) складає близько 15 мас. %. Показано, що незважаючи на структурні зміни, електрохімічні характеристики 2-х фазних магнієвмісних сплавів (струми обміну, поляризаційний опір, максимальна розрядна ємність і поведінка при циклуванні) практично не відрізняються від аналогічних властивостей вихідного сплаву ( $\text{LaNi}_{3.9}\text{Co}_{0.7}$ ). Одержані сплави швидко (2–4 циклу) досягають максимального значення розрядної ємності (265–270  $\text{mA}\cdot\text{год}/\text{г}$ ), але показують низьку циклостійкість: на протязі 70–80 циклів втрата ємності електродами зі сплавів складе 50%.

З метою одержання сплаву  $\text{LaMg}_2\text{Ni}_9$  проведено 2-х ступінчате спікання суміші порошків ( $\text{LaNi}_3 + \text{Mg} + \text{Ni}$ ): введення магнію у сплави на першій стадії спікання (температура 640 °C, 2-х год.) і наступного спікання при температурах 850–1020 °C. Показано, відсутність вільного магнію і утворення 4-х фазного матеріалу ( $\text{LaNi}_3$ ,  $\text{LaNi}_5$ ,  $\text{Mg}_2\text{Ni}$ ,  $\text{LaMg}_2\text{Ni}_9$ ) вже на першій стадії спікання. Показано залежність кинетики оборотного поглинання водню, максимальної розрядної ємності і її зміни при циклуванні від температури спікання на 2-ой ступені. Встановлено, що максимальна розрядна ємність електродів значно зростає з ростом температури одержання матеріалу: електроди з матеріалу, одержаного при 1020 °C показали ємність (250  $\text{mA}\cdot\text{год}/\text{г}$ ), близьку к ємності литого сплаву  $\text{LaNi}_5$ , однак з більш високою циклостійкістю. Таким чином, використаними в роботі методами (аргонно-дугового, індукційним, спіканням суміші порошків) не вдалося отримати однофазні сплави типу La-Mg-Ni ( $\text{AB}_3$ ), проте отримані сплави можуть бути використані як матеріали воденьсорбуючих катодів.

Досліджено вплив складу повітряних електродів на ефективність протікання катодного процесу в області потенціалів відновлення кисню. Виготовлено повітряні електроди на

основі сажи KS-5, в якості гідрофобного агента та звязуючого взято політетрафторетилен (ПТФЕ), співвідношення цих компонентів складає у активному шарі (4:1), у дифузному (гідрофобному) – (1:3–4). В якості каталізаторів реакції відновлення кисню (РВК) досліджено оксиди Mn, Co та їх суміши у різних співвідношеннях, а також сполуки срібла ( $\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{AgMnO}_4$ ,  $\text{AgNiO}_2$ ). Встановлено, що повітряний електрод на основі сажи KS-5 з вмістом каталізаторів сполук срібла (5–20 ваг%) та суміши (10%  $\text{MnO}_2 + 10 \text{Co}_3\text{O}_4$ ) становить практичний інтерес для подальших досліджень.

В МН-повітряної комірки одержано криві розряду МН-аноду зі сплаву  $\text{LaNi}_{4.6}\text{Co}_{0.7}$  в парі з повітряним електродом, активний шар якого вміщував 20 ваг.% нікелату срібла. Напруга комірки при розряді током 100  $\text{mA}/\text{гМН}$  була < 1.0 В.

## REFERENCES

### [СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ]

1. Солонін Ю.М., Колбасов Г.Я., Русецький І.А., Данько Д.Б. Фотоелектрохімічний напівпровідниковий елемент з накопиченням водню. Пат. №75975, Україна. МПК (2006) H01M 6/30. Бюл.№6 від.15.06.2006.
2. D.B. Danko, P.M.Sylenko, A.M.Shlapak, O.Y.Khyzhun, Shcherbakova L.G, Ershova O.G., Solonin Yu.M. Photoelectrochemical cell for water decomposition with a hybrid photoanode and a metal-hydride cathode *Solar Energy Materials and Solar Cells* 2013; 114: 172–178.
3. T. Sakai, T. Iwaki, Z. Ye, D. Noreus, Air-metal hydride battery construction and evaluation. *J. Electrochem. Soc.* 1995; 142, №12: 4040–4545
4. D. Chartouni, N. Kuriyama, T. Kiyobayashi, J. Chen Air-metal hydride secondary battery with long cycle life *J. of Alloys and Compounds* 2002; 27, №9: 945–952.
5. D Chartouni, N Kuriyama, T Kiyobayashi, J Chen Air-metal hydride secondary battery with long cycle life *J. Alloys and Compounds* 2002; 330–332: 766–770.
6. M.V. Ananth, K. Manimaran, I. Arul Raj, N. Sureka Influence of air electrode electrocatalysts on performance of air-MH cells *Int. Journal of Hydrog. Energy* 2007; 32, №17: 4267–4271.
7. Wei-Kang Hu, Dag Noriüs Metal hydrides as bifunctional catalysts for hydrogen generation and oxidation in reversible MH-air fuel cells *Electroch. Commun.* 2009; 11, №11: 2212–2215.
8. H. Dong, Y. Kiroos, D. Noriüs An air-metal hydride battery using  $\text{MmNi}_{3.6}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{1.0}\text{Co}_{0.7}$  in the anode and a perovskite in the cathode *Int. Journal of Hydrog. Energy* 2010; 35, №9: 4336–4341
9. Wei-Kang Hu: Dag Noréus Lab-size rechargeable metal hydride-air cells *Journal of Power Sources* 2010; 195, №17: 5810–5813
10. Vladimir Neburchilov, Haijiang Wang, Jonathan J. Martin, Wei Qu A review on air cathodes for zinc-air fuel cells *Journal of Power Sources* 2010; 195: 1271–1291.

11. M.V. Ananth, V.V. Giridhar, K. Renuga Linear sweep voltammetry studies on oxygen reduction of some oxides in alkaline electrolytes *Int. J. of Hydr. Energy* 2009; 34, №2: 658-664.
12. Li Y., Han S.V., Li J.H., Zhu X.L., Hu L. Study of kinetics and electrochemical properties of  $M_{10}Mg_{0.30}$  ( $Ni_{3.95}Co_{0.75}Mn_{0.15}Al_{0.15}$ ) $_x$  ( $x=0, 0.64, 0.68, 0.70, 0.78$ ) alloys. *Mater.Chem.Phys.* 2008; 108 (1):92-96
13. Liao B., Lei Y.O., Chen L.X. et al Effect of La/Mg ratio on the structure and electrochemical properties of  $La_xMg_{3-x}Ni_9$  ( $x=1.6-2.2$ ) hydrogen storage electrode alloys for nickel-metal hydride batteries. *J.Power Sources* 2004; 129 (1):358-367.
14. Dong Zh., Wu Ya. Ma L., Wang L. et al. Electrochemical hydrogen storage properties of non stoichiometric  $La_{0.7}Mg_{0.3-x}Ca_xNi_{2.8}Co_{0.5}$  ( $x=0-0.1$ ) electrode alloys. *J.Alloys Comp.* 2011; 509 (17):5280-5284.
15. Nwakwuo Ch. C., Holm Th., Denys R. V., Hu W., Maehlen Ja. P., Solberg Ja. K., Yartys A. V. Effect of magnesium content and quenching rate on the phase structure and composition of rapidly solidified  $La_2MgNi_9$  metal hydride battery electrode alloys. *J.Alloys Comp.* 2013; 555:201-208.
16. Kadir K., Sakai T., Uehara I. Structural investigation and hydrogen storage capacity of  $LaMg_2Ni_9$  and  $(La_{0.65}Ca_{0.35})(Mg_{1.32}Ca_{0.68})Ni_9$  of the  $AB_2C_9$  type structure. *J.Alloys Comp.* 2000; 302, №1-2:112-117.
17. Liao B., Lei Y.Q., Lu G.L., Chen L.X., Pan H.G., Wang Q.D. The electrochemical properties of  $La_xMg_{3-x}Ni_9$  ( $x=1.0-2.0$ ) hydrogen storage alloys *Journal of Alloys and Compounds* 2003; 356-357:746-749.
18. Liao B., Lei Y.Q., Chen L.X., Lu G.L., Pan H.G., Wang Q.D. A study on the structure and electrochemical properties of  $La_2Mg(Ni_{0.95}M_{0.05})_9$  ( $M = Co, Mn, Fe, Al, Cu, Sn$ ) hydrogen storage electrode alloys. *J.Alloys Comp.* 2004; 376 (1-2):186-195.
19. H.G. Pan, Y.F. Liu, M.X. Gao, Y.F. Zhu, Y.Q. Lei, Q.D. Wang A study on the effect of annealing treatment on the electrochemical properties of  $La_{0.67}Mg_{0.33}Ni_{2.5}Co_{0.5}$  alloy electrodes *Int. J. Hydrogen Energy* 2003; 28, №1: 113-117.
20. Y.F. Liu, Q.W. Jin, M.X. Gao, Y.F. Zhu, Z.H. Zhang, H.G. Pan, *Rare Metal Mater.Eng.* 2003; 32: 942-945.
21. Y.F. Liu, H.G. Pan, M.X. Gao, Y.F. Zhu, Y.Q. Lei, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 2003; 13: 25-28.
22. Руководство по препаративной неорганической химии. – Под ред. Брауера Г. – М.: ИЛ, 1956 стр. 669.
23. Pat.4370395 USA, Toru Nagaura, Takayuki Aita.1981.
24. V. Raghuvver, A. Manthiram, A.J. Bard The influence of KOH concentration, oxygen partial pressure and temperature on the oxygen reduction reaction at Pt electrodes *Journal of Electroanalytical Chemistry* 2015; 741: 100-108.

## OPTIMIZATION OF THE COMPOSITION, MANUFACTURING TECHNIQUES OF HYDROGEN-ABSORBING AND AIR ELECTRODES FOR A MG-AIR ELEMENT OF A REVERSIBLE PHOTOELECTROCHEMICAL CELL

L.G. Shcherbakova, D.V. Patlun, R.A. Graivoronska, Yu.M.Solonin

Photo-reversible air batteries, which are charged when irradiated with light, which can be discharged during air oxygen reduction, are a new type of secondary batteries. A laboratory MH-air cell was produced, which allows for the investigation of both air and MH electrodes, using a three-electrode polarization circuit. At the same time, it is possible to charge the MH electrode and then discharge it in a pair with the air cathode, fixing the values of the potential of the MH anode in the discharge and the voltage cell. To create hydrogen sorbing electrodes are made using various methods of production (argon-arc- and induction melting, sintering of a powders mixture) and investigated magnesium-containing materials of the La-Ni-Mg-type. Air electrodes based on carbon black KS-5 were investigated. As a hydrophobic agent and binder, polytetrafluoroethylene (PTFE) was used, oxides of Mn, Co and their mixtures as well as silver compounds ( $Ag_2O$ ,  $AgMnO_4$ ,  $AgNiO_2$ ) were used as catalysts of the oxygen reduction reaction.

## РОЗРОБЛЕННЯ НОВИХ СПЛАВІВ ТА КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ МАГНІЮ ЯК ЕФЕКТИВНИХ ВОДЕНЬАКУМУЛЮЮЧИХ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ ЗАСТОСУВАННЯ У ПРИСТРОЯХ ПОСТАЧАННЯ ВОДНЮ

Завалій І.Ю., Березовець В.В., Денис Р.В., Штендер В.В.

Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України,  
79060, м. Львів, вул. Наукова, 5, E-mail: zavaliiy@ipm.lviv.ua

### Вступ

Широке використання відновлювальних джерел енергії (зокрема, сонячної та вітрової) сприяє розвитку технологій пов'язаних з її зберіганням та транспортуванням. Генерована електрична енергія може бути акумульована безпосередньо в хімічних джерелах струму (наприклад, таких як літій-іонні чи металогідридні батареї), у вигляді тепла (нагрівання води, зміна фазових станів матеріалів), або у вигляді хімічних речовин, які виступають паливом (наприклад, біо-етанол, водень тощо). Різні варіанти мають різні переваги і недоліки з точки зору ефективності перетворення, технічної складності системи та інвестиційної вартості. Загалом для зберігання великої кількості енергії протягом тривалих періодів часу електрохімічні пристрої мають недостатню ємність: доступний на сьогодні найкращі варіанти Літій-іонної батареї обмежені густиною енергії 150–200  $\text{W}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$  [1]. Зберігання у вигляді біомаси чи біопалива пов'язано з процесами перетворення, які займають багато часу, а хімічні речовини, що використовуються для зберігання при виробництві електроенергії або тепла, утворюють  $\text{CO}_2$ .

Водень є найбільш підходящим кандидатом для зберігання та транспортування великих кількостей енергії [2, 3]. Водень можна отримувати різними способами, зокрема, електролізом води (або пари у високотемпературних електролізерах [4]), при якому проходить

електрохімічний процес розкладання води на водень і кисень. Електроліз води в даний час є перевірною технологією і використовується комерційно. Цим шляхом можна отримати значно більшу кількість водню у порівнянні з фотокаталітичними процесами [5]. При використанні недорогих надлишків електроенергії з поновлюваних джерел можна досягти економічно-доцільного виробництва  $\text{H}_2$  [6,7].

Водень є паливом з високим масовим вмістом енергії, але він має дуже низьку густину і, таким чином, дуже низький вміст енергії на одиницю об'єму. Тому необхідно зберігати водень при підвищеному тиску або в рідкій (криогенній) формі. Альтернативою є його зберігання у твердій матриці, наприклад, у вигляді металогідридів. Оборотно гідриди металів або інтерметалічних сполук (ІМС) цікаві з кількох причин: низька вартість енергії в процесі перетворення, поглинання при помірному тиску (до 1 МПа), вибухобезпечність тощо. Серед різних гідридів металів гідрид магнію ( $\text{MgH}_2$ ) має суттєву перевагу – високий питомий вміст енергії. Однак він має і суттєвий недолік: потребує температур сорбції-десорбції  $\sim 350^\circ\text{C}$ . На даний час розроблені промислові акумулятори на основі  $\text{MgH}_2$  з питомою густиною енергії приблизно  $350 \text{ Вт}\cdot\text{год}\cdot\text{кг}^{-1}$  [8]. Одним з найбільш ефективних варіантів перетворення водню в електрику є використання електрохімічного генератора, наприклад, паливного елемента. У випадку використання водню, що зберігається в  $\text{MgH}_2$ , можливе поєднання ви-

сокотемпературної паливної комірки та акумулятора на основі  $MgH_2$  [9]. Тепло що утворюється в процесі роботи паливної комірки при високій температурі (750-800°C) може бути використане для десорбції водню із баку гідриду магнію (300-350 °C). Автори [10] надали аналітичну оцінку, паливної комірки інтегрованої з акумулятором водню на основі  $MgH_2$ , де передбачено досягнути продуктивності та затрати енергії для виділення  $H_2$  і його доставки в паливний елемент.

### **Композитні матеріали на основі магнію для акумулявання водню (літературний огляд)**

За даними різних авторів, наведеними в огляді [11], перше гідрування магнію при  $T=340-350$  °C та тиску водню 3 МПа може відбуватися від 6 годин до 2 тижнів. Значний розкид даних зумовлений чутливістю швидкості реакції до чистоти, розміру частинок і стану поверхні металу, умов активації, чистоти водню, тощо. На швидкість гідрування суттєво впливає утворення оксиду/гідроксиду на поверхні магнію при контакті з повітрям. Плівка  $MgO/Mg(OH)_2$  перешкоджає проникненню водню в матеріал [12]. Іншою причиною повільного гідрування магнію є низька швидкість дисоціації молекул водню на поверхні чистого магнію [13]. На кінцевій стадії, при високих ступенях перетворення  $Mg \rightarrow MgH_2$ , гідрування гальмується через повільну дифузію водню через гідридний шар та малу швидкість переміщення міжфазної границі  $MgH_2/Mg$  [14]. Отже, кінетику сорбції водню можна покращувати зменшенням розміру частинок магнію і збільшенням питомої поверхні. Цей ефект стає різко вираженим коли частинки досягають нанометрового розміру. Подібна поведінка спостерігається також для десорбції [15].

Аналіз названих вище особливостей утворення/розкладу гідриду магнію, дозволяє зробити висновки, що ці процеси можна прискорити наступними шляхами: запобіганням утворенню поверхневого шару оксиду (гідроксиду), який і перешкоджає проникненню водню в об'єм; полегшенням дисоціативної хемосорбції молекул  $H_2$  на поверхні через утворення каталітично активних центрів на ній; зменшенням розміру зерен (щоб скоротити шляхи для

дифузії водню і для руху границі міжфазного перетворення).

Як показали попередні теоретичні дослідження, перехідні метали знижують активаційний бар'єр реакції між воднем та магнієм. Це приписують легкій взаємодії між незаповненими орбіталами перехідних металів з розпушувачими орбіталами  $Mg-H$  в  $MgH_2$ , що викликає послаблення цього зв'язку [16]. Показано, що  $Fe$ ,  $Ni$  і  $Rh$ , а також в певній мірі  $Co$  і  $Pd$ , мають низькі бар'єри активації утворення та розриву зв'язків  $Mg-H$ . На прикладі механічних сплавів  $Mg-5\text{мас.}\% Co$  ( $Nb$ ,  $Ni$ ,  $Fe$ ,  $Ti$ ) та  $Mg-8\text{wt.}\% Ce$  показано [17,18], що втілені в матрицю магнію частинки металу-катализатора (зокрема  $Co$ ,  $Ti$ ,  $Fe$ ,  $Nb$ , які не сплаваються з магнієм) прискорюють стадію дисоціації і рекомбінації водню на металічній поверхні катализатора. Крім того, ці ж домішки можуть запобігати спіканню та утворенню агломератів магнію і таким чином дозволяють збільшити ступінь його перетворення під час гідрування. Всі механічні сплави мали кращі кінетичні характеристики абсорбції-десорбції водню порівнянно з магнієм, зберігаючи при цьому достатньо високу водневу ємність (до 5 мас.% водню). Каталітичний ефект домішки зумовлений тим [19], що за механічної обробки у високоенергетичних кульових млинах досягається її атомарний контакт з магнієм і підвищуються каталітичні властивості утвореної поверхні розділу фаз. Також, теоретично та експериментально показано, що деякі атоми перехідних металів можуть втілюватися в ґратку  $MgH_2$ , замінюючи іони  $Mg$  і утворюючи нові фази. Це призводить до прискорення кінетики дегідрування та знижує температури десорбції [20].

Досліджено каталітичний вплив титану та його сполук на десорбцію водню гідридом магнію [21]. Виявлено, що всі композитні матеріали, які містять  $Ti$  або його сполуки ( $TiO_2$ ,  $TiF_3$ ,  $TiN$ ), характеризуються зниженою температурою десорбції порівняно з чистим  $MgH_2$ . Найкращий каталітичний ефект мав іонний  $TiF_3$ , за ним титан, оксид  $TiO_2$  та ковалентний  $TiN$ . Додавання нано- $Ti$  суттєво понижує енергію активації абсорбції-десорбції водню магнієм: до 68 кДж/моль для поглинання та 78 кДж/моль для десорбції [22]. Проте найкращі результати (поглинання до 6,2 мас.% за кімнатної температури

ри та тиску 3,0 МПа,  $E_a=50.2$  кДж/моль  $H_2$ ) отримали для нанокомпозитів Mg-Ti, синтезованих співсаженням Mg та Ti з розчинів [23].

Останнім часом увага дослідників сконцентрована також на властивостях композитних матеріалів залежно від дисперсності та морфології частинок каталітичних додатків. Показано [24,25], що температура виділення водню з  $MgH_2$  залежить від розміру нано-частинок Ni. Огляди [26, 27] також підтверджують, що наноструктурні композити на основі магнію мають великий потенціал як воденьакумулюючі матеріали. Нано-матеріали (коли мова йде про магній як основний компонент) відрізняються за термодинамікою і кінетикою поглинання/дисоціації водню внаслідок зменшення необхідного шляху дифузії. Очевидно, що при додаванні нано-розмірних каталітичних додатків властивості матеріалу поліпшуються внаслідок рівномірного розподілу каталізатора.

Порівняно з чистими металами, їх оксиди є значно дешевшими і під час кульового помелу краще диспергуються і однорідно розподіляються в  $MgH_2$ . Дослідження механічного помелу магнію з оксидами перехідних металів (такими як  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $VO_2$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $CeO_2$  та  $BiVO_4$ ) [28-31] свідчать, що добавки оксидів сприяють зменшенню енергії активації утворення  $MgH_2$  і зниженню температури десорбції водню з гідриду. В роботі [32] стверджують, що домішки оксидів ( $Fe_2O_3$ ,  $ZrO_2$  та  $Nb_2O_5$ ) введені при помелі  $MgH_2$  сприяють утворенню проміжної дестабілізованої фази  $MgH_{2.8}$ , яка полегшує дифузію та десорбцію водню. Нещодавно показано [28, 33, 34], що вищі оксиди перехідних металів, такі як  $TiO_2$ ,  $V_2O_5$  і  $Nb_2O_5$  частково відновлюються при помелі з Mg або  $MgH_2$ . Наприклад, дослідження композиту  $MgH_2$ - $TiO_2$  методами *in situ* рентгенівської дифракції та рентгенівської фотоелектронної спектроскопії показало взаємодію добавки  $TiO_2$  з гідридом магнію з утворенням наночастинок змішаного оксиду  $Mg_{1-x}Ti_xO$  [34].

Каталітична активність утвореного оксиду при десорбції водню є вищою ніж у  $TiO_2$ .

### Механохімічний синтез композитів Mg-нано-Ti та Mg-нано $TiO_2$

З огляду на описані в літературі поліпшення кінетики гідрування-дегідрування магнію до механічного легування перехідними металами та їх оксидами перевірено можливість подібного ефекту за додавання до магнію наночастинок титану та оксиду титану. Синтезовано низку композитних матеріалів на основі магнію методом реактивного помелу у водні: Mg-нано-Ti та Mg-нано- $TiO_2$ . Вихідний склад матеріалів, кількість поглинутого водню та константи швидкості гідрування під час реактивного помелу наведені в табл. 1.

Традиційне гідрування магнію можливе за температур вище 300 °C (при 340-350 °C та тиску 3 МПа  $H_2$  реакція триває від 6 год. до 2 тижнів). Воно ніколи не приводить до повного насичення магнію воднем і, зазвичай, ступінь перетворення  $MgH_2/Mg$  не перевищує 90%. Механохімічне гідрування відбувається за кімнатної температури і призводить до повного перетворення магнію в гідрид. За цих умов експерименту повне перетворення чистого магнію в гідрид (7,6 мас.% H) досягається за 6 год. механохімічного гідрування (рис. 1).

Підтвердженням цього є фазово-структурний аналіз продуктів механохімічного гідрування, виконаний на основі результатів рентгенівської дифракції з використанням методу Рітвельда [35]. Результати уточнення показали утворення двох модифікацій гідриду магнію:  $\alpha$ - $MgH_2$  (пр.гр.  $P4_2/mnm$ ;  $a=4,520$ ;  $c=3,018$  Å;  $\sim 70$  мас.%) та  $\gamma$ - $MgH_2$  (пр.гр.  $Pbcn$ ;  $a=4,534$ ;  $b=5,414$ ;  $c=4,950$  Å;  $\sim 30$  мас.%). Таким чином, в результаті механохімічного синтезу утворюється нанокристалічний стехіометричний гідрид магнію  $MgH_2$ . Наявність високотискової

Таблиця 1.

Поглинання водню композитними матеріалами під час реактивного помелу

Склад початкової суміші, мол.%	$C_{теор}$ (мас.%)	$C_{max}$ (мас.%)	$k$ ( $min^{-1}$ )	$n$
Mg + 2.5 nano-Ti	7.49	6.73(6)	0.0016(5)	1.47(7)
Mg + 5 nano-Ti	7.33	6.49(1)	0.024(1)	0.98(1)
Mg + 2.5 nano- $TiO_2$	7.10	6.30(2)	0.0099(10)	1.20(3)
Mg + 5 nano- $TiO_2$	6.60	5.685(3)	0.0064(2)	1.412(8)

$\gamma$ -модифікації гідриду магнію показує, що під час високоенергетичного помелу створюються умови, необхідні для синтезу  $\gamma$ -MgH<sub>2</sub>, який зазвичай утворюється за статичних тисків понад 0,387 ГПа.

Мікроструктуру композитних гідридів, отриманих механохімічним помелом чистого магнію та nano-Ti, наведено на рис. 2. Для композитів Mg-nano-Ti, отриманих внаслідок реактивного помелу у водні, також характерне утворення двох гідридів магнію:  $\alpha$ -MgH<sub>2</sub> та  $\gamma$ -MgH<sub>2</sub>. Жодних ознак додаткових фаз, які би свідчили про хімічну взаємодію між Mg та Ti (або між відповідними гідридами) під час реактивного помелу у водні не виявлено. Утворення гідриду титану під час помелу підтверджено експериментально на чистому nano-Ti.

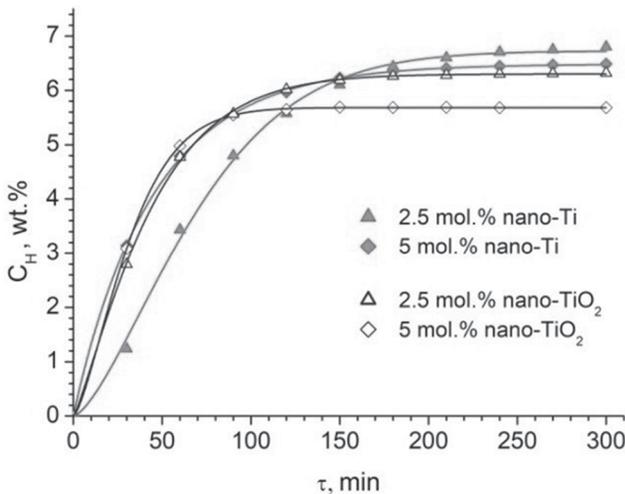


Рис. 1. Поглинання водню сумішами Mg з nano-Ti та nano-TiO<sub>2</sub> під час помелу у водні

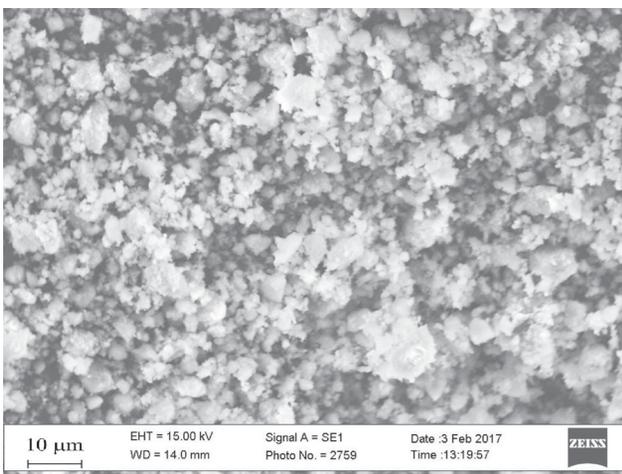


Рис. 2. Мікроструктура гідридного композиту Mg-2.5 мол.% nano-Ti після помелу

Проведені дослідження воденьсорбційних властивостей nano-титану показали повне гідрування титану до складу TiH<sub>2</sub> за менших тисків та температур ніж металічний титан. Так утворення гідриду титану відбувається при 100 °C та тиску 0,5 МПа. Термічна десорбція водню з свіжо приготованого гідриду nano-Ti відбувається в інтервалі температур 30-550 °C з яскраво вираженими чотирма піками. Тоді, як гідрид титану приготований з комерційного порошку 325 mesh Ti powder 99.98% (Sigma-Aldrich) десорбує водень двоохстадійно і при вищих температурах 150-600 °C. Зазначений порошок nano-Ti був використаний в якості каталітичного додатку при механохімічному гідруванні магнію.

### Сорбція-десорбція водню гідридними композитами магнію з nano-Ti та nano-TiO<sub>2</sub>

Досліджували криві вакуумної термодесорбції водню з гідридних композитів Mg з nano-Ti отриманих як реактивним помелом у водні так і після повторного гідрування. Десорбція водню з полікристалічного гідриду магнію, синтезованого традиційним способом (гідруванням при 350 °C та 3 МПа), починається за температури вище 350 °C з піком при ~400°C. Тоді як пік розкладу синтезованого механохімічно нанокристалічного композиту, спостерігається вже за температури 250–300°C. Такий значний зсув піку ТДС (майже на 100°C) свідчить про значне покращення кінетики дегідрування (зменшення енергії активації) при переході від мікрокристалічного до нанокристалічного матеріалу. Показано, що повна десорбція водню з композиту Mg+2.5 мол.% nano-Ti відбувається у широкому діапазоні температур 180-430°C з двома піками при 295 °C та 419 °C. Перший сильний пік пов'язаний з розкладом MgH<sub>2</sub>, а слабкий пік при 419 °C, очевидно, викликаний виділенням водню з гідриду титану. Температура піку розкладу гідридних наноконкомпозитів складу Mg + nano-Ti, становить близько 250-300 °C, що є значно нижче в порівнянні з чистим MgH<sub>2</sub>.

Повторне наводнювання композитів проводили при тиску H<sub>2</sub> 0,1-2 МПа та температурах від 20 до 350 °C. Дані композити повільно поглинають водень навіть за кімнатної темпе-

ратури (рис. 3а), проте повного насичення не відбувається, а для гідрування потрібно кілька годин. Швидкість та кількість поглинутого водню зростає у кілька разів при підвищенні температури (рис. 3б).

Для визначення енергії активації  $E_a$  десорбції водню з гідридних композитів Mg-нано-Ti досліджували термодесорбційні спектри виділення водню за різних температур нагріву. ТДС для гідридних композитів Mg-5

мол.% нано-Ti приведені на рис. 4а. Розраховані залежності Кіссінджера приведені на рис. 4б, відповідно. Розрахунками енергії активації виділення водню показали, що вплив нано-додатків Ti та  $TiO_2$  носить не термодинамічний, а кінетичний характер (табл. 2).

Різниця величини між енергіями активації для чистого магнію та композиту з нано-частинками становить близько  $\sim 170$  кДж/моль  $H_2$ , і ця величина є близька до такої з роботи [50].

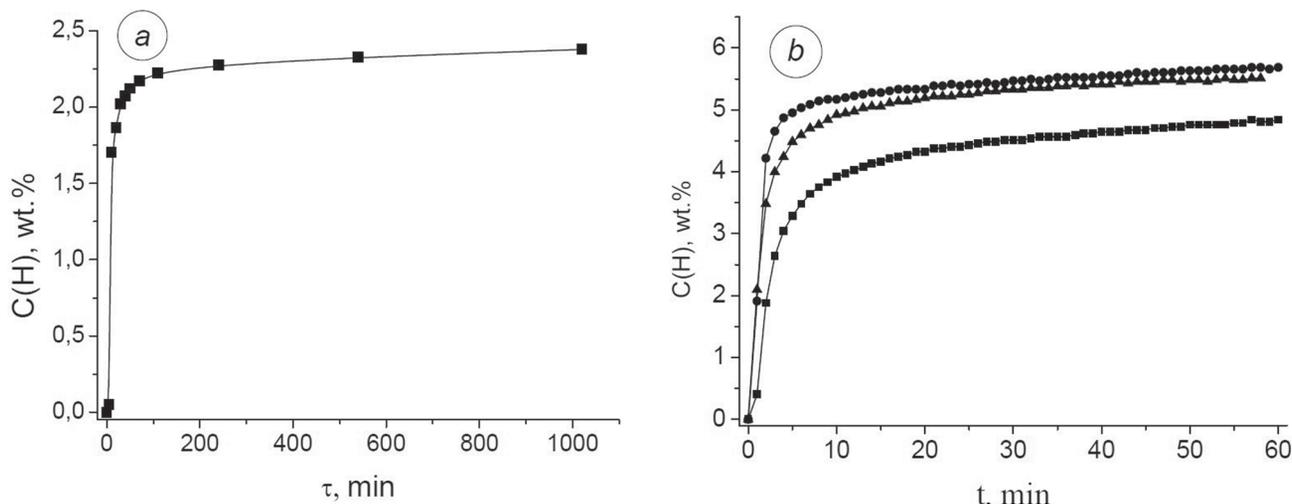


Рис. 3. Криві гідрування за кімнатної температури (а) та повторне гідрування за 200°C (б) композиту Mg-5 мол.% нано-Ti за тиску 1 МПа  $H_2$  (■ – 1 цикл; ● – 5 цикл; ▲ – 10 цикл)

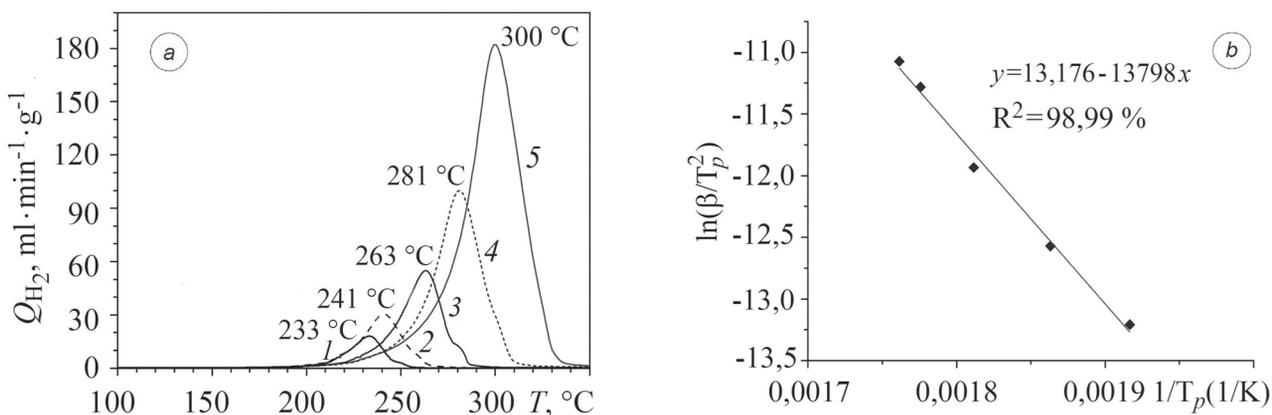


Рис. 4. ТДС при різних швидкостях нагріву: 1 – 0,5 °C/min; 2 – 1 °C/min; 3 – 2 °C/min; 4 – 4 °C/min; 5 – 8 °C/min (а) і розрахунок енергії активації десорбції водню (б) для композиту Mg-5 мол.% нано-Ti

Енергія активації десорбції водню з  $MgH_2$  в різних композитах, що отримана за даними ТДС із залежностей Кіссінджера

Таблиця 2.

Склад початкової суміші, мол.%	$E_a$ (кДж/моль)	* $T_{реак}$ при 2°C/хв. (°C)
Mg + 2.5 nano-Ti	115(6)	279
Mg + 5 nano-Ti	85(6)	263
Mg + 2.5 nano-TiO <sub>2</sub>	78(7)	221
Mg + 5 nano-TiO <sub>2</sub>	74(2)	212

\*для цикльованих зразків (свіжоприготовлені композити показали більш низьку температуру піку ТДС)

Таким чином нами було показано, що композиції з каталізаторами нано-розміру володіють значно кращими властивостями сорбції-десорбції водню. Очевидно, однією з причин такого покращення є рівномірний розподіл наночастинок каталізатора в композитному матеріалі.

Слід зазначити, що краща кінетика гідрування композитів Mg – нано-Ti та Mg – нано-TiO<sub>2</sub> зберігається протягом декількох циклів, а воднева ємність не зменшується. Десорбція при циклуванні цих композитів проводилась до 400 °C і при даних умовах утворений гідрид титану повністю не розкладався. Рентгено-фазовий аналіз показав, що після 25 циклів десорбції, окрім наявного гідриду титану утворюється незначна кількість оксиду магнію. В композитних матеріалах відбувається також агломерація частинок магнію при нагріві під час десорбції і особливо вона проявляється після багатократного циклування.

### Гідрування сплавів з високим вмістом Mg

Добре відомо, що ІМС – поглиначі водню, як правило, складаються з елементів А, що поглинають водень і В, які не поглинають водень. Винятком з цього типу є матеріали систем R-Mg [36], де R – це рідкісноземельний метал. Наприклад, в сполуках La<sub>2</sub>Mg<sub>17</sub>, CeMg<sub>12</sub>, Ce<sub>5</sub>Mg<sub>41</sub> обидва елементи R і Mg є гідридотвірними і мають негативну ентальпію реакції взаємодії з H<sub>2</sub>. Саме тому воденьсорбційні властивості цих та інших сполук з високим вмістом магнію привертають увагу дослідників. Наприклад, La<sub>2</sub>Mg<sub>17</sub> має воденьсорбційну ємність близько 6 мас.% і поглинає водень при температурі близько 350 °C [37]. Проте при циклуванні сорбція-десорбція водню цієї сполукою серйозно погіршується в результаті реакції диспропорціонування: при гідруванні La<sub>2</sub>Mg<sub>17</sub> розпадається на LaH<sub>3</sub> і MgH<sub>2</sub>. Для механічно помеленого сплаву LaNiMg<sub>17</sub> спостерігали кращу кінетику гідрування/дегідрування [38]. Дослідження властивостей поглинання водню показало, що La<sub>2</sub>Mg<sub>17</sub> з 50 мас.% Ni характеризується найвищою воденьсорбційною ємністю (5.796 мас.% при 3 МПа, час поглинання – 2 хв.) по відношенню до інших сплавів з більшим вмістом Ni [39].

Отримані в даній темі результати були продовженням системних досліджень систем R–

Mg–T (R = рідкісноземельні метали, T = Ni, Co) з метою синтезу нових сполук – перспективних поглиначів водню [40–42], а також побудови фазових рівноваг в потрійних системах [43]. Синтезовані сполуки і сплави з високим вмістом Mg представляють інтерес як воденьсорбційні матеріали. Також нами було показано вплив природи d-елемента на воденьсорбційні властивості сполук RMgT<sub>4</sub>. Зокрема, воденьсорбційна ємність RMgCo<sub>4</sub> за тих же умов є на 50–70 % вищою ніж для RMgNi<sub>4</sub> [40, 41]. До уваги було взято той факт, що у системі Y–Mg–Ni утворюється велика кількість сполук в області багатій на Mg [44]. Зважаючи на вище сказане для дослідження було вибрано саме систему Y–Mg–Co. В даній роботі представлено результати синтезу та гідрування сплавів системи Y–Mg–Co. Для порівняння планується провести гідрування сплавів зі споріднених систем R–Mg–T (R = Y, Nd, Tb, T = Ni, Co) з приблизно однаковим фазовим складом.

Синтез сплавів Y–Mg–Co проводили за наступною методикою. В якості вихідних матеріалів використовували сплави-прекурсори та порошок Mg (Alfa Aesar, 325 mesh, 99.8%). Сплави Y<sub>x</sub>Co<sub>y</sub> готували електродуговою плавкою чистих металів (чистота ≥ 99.9%) у атмосфері очищеного аргону. Сплави подрібнювали і змішували з порошком магнію у потрібній пропорції. Порошки пресували у таблетки і загортали в танталову фольгу. Після того поміщали в сталеві контейнери і запаювали в атмосфері аргону. Синтез проводили при температурі 500–800 °C протягом 15 днів, після чого їх загартували у холодній воді.

Основним методом дослідження фазового складу був рентгенівський аналіз – метод вивчення внутрішньої будови твердих тіл за допомогою рентгенівського випромінювання. Цей метод дозволяв встановити присутність тих чи інших фаз у полікристалічних зразках і встановити їх кристалічну структуру [45]. Одержанні дифрактограми порівнювали з теоретичними дифрактограмами чистих компонентів, бінарних та тернарних сполук, розрахованими за допомогою програми PowderCell 2.4 [46]. Експериментальні дані отримувались на автоматичних дифрактометрах ДРОН 3.0 та Brucker D8 (Cu-Kα випромінювання). Структуру сполук визначали уточненням дифракційних да-

них методом Рітвельда [35] з використанням програмного пакету GSAS [47]. Оцінка достовірності вибраної моделі проводилась за значеннями факторів розбіжності  $R$ .

Під час дослідження системи Y–Mg–Co синтезовано ряд сплавів з високим вмістом Mg (див. табл. 3). В цій системі при 500 °C було виявлено нову сполуку. Вона проіндексована в гексагональній сингонії, просторова група  $P6_3/mmc$ , з періодами елементарної комірки  $a = 10,159$ ;  $c = 22,514$  Å (табл. 4). Про таку сполуку приблизного складу  $(Y,Co)Mg_3$  також повідомляли автори робіт [48, 49]. Склад і структура цієї сполуки була визначена на основі даних скануючого трансмісійного електронного мікроскопу та DFT розрахунків. Отримані нами кристалографічні дані для цієї сполуки добре узгоджуються з літературними даними [48].

Для гідрування був обраний сплав  $Y_{22}Mg_{73}Co_5$ . Гідрування проводили в установці типу Сівертса за кімнатної температури (20 °C) і тиску водню 1 МПа. Зразок попередньо активували нагріванням до 200 °C у динамічному вакуумі. Сплав повільно поглинав водень до максимальної ємності  $\sim 1,5$  мас. %. Після нагріву зразка у водні (200 °C) кількість поглинутого водню збільшилася до  $\sim 3,5$  мас. %. Рентгенофазовий аналіз зразка після гідрування засвідчив диспропорціонування вихідних сполук  $Y_5Mg_{24}$  та  $(Y,Co)Mg_3$ . За результатами рентгенофазового аналізу на дифрактограмі ідентифіковано  $YH_2$ ,  $\alpha$ -,  $\beta$ - $MgH_2$ , та вихідні сполуки  $Y_5Mg_{24}$  та  $(Y,Co)Mg_3$ , які не повністю диспропорціонували під час гідрування. Для повного насичення воднем сплаву  $Y_{22}Mg_{73}Co$  потрібний довший час витримки у водні при температурі 200 °C.

Таблиця 3.

Фазовий склад вибраних сплавів в системі Y–Mg–Co

Склад	Фаза	ПГ	Параметри комірки, Å		Вміст, мас. %
			$a$	$c$	
$Y_{10}Mg_{80}Co_{10}$	Mg	$P6_3/mmc$	3,235(1)	5,229(2)	74,2
	$Y_{1-x}Mg_xCo_2$	$Fd\bar{3}m$	7,139(2)	–	13,7
	$Y_5Mg_{24}$	$I\bar{4}3m$	11,199(8)	–	8,1
	$Y_2O_3$	$Ia\bar{3}$	10,616(5)	–	4,0
$Y_{22}Mg_{73}Co_5$	$Y_5Mg_{24}$	$I\bar{4}3m$	11,279(1)	–	50,1
	$(YCo)Mg_3$	$P6_3/mmc$	10,159(1)	22,514(3)	49,9
$Y_{25}Mg_{68}Co_7$	$(YCo)Mg_3$	$P6_3/mmc$	10,1551(6)	22,498(2)	81,0
	$Y_5Mg_{24}$	$I\bar{4}3m$	11,2775(7)	–	16,8
	$Y_{1-x}Mg_xCo_2$	$Fd\bar{3}m$	7,207(1)	–	2,2
$Y_{17}Mg_{66}Co_{17}$	$Y_5Mg_{24}$	$I\bar{4}3m$	11,259(1)	–	56,9
	Mg	$P6_3/mmc$	3,2382(6)	5,227(2)	23,6
	$Y_{1-x}Mg_xCo_2$	$Fd\bar{3}m$	7,1658(6)	–	15,5
	$Y_2O_3$	$Ia\bar{3}$	10,627(3)	–	4,0
$Y_{10}Mg_{70}Co_{20}$	Mg	$P6_3/mmc$	3,229(1)	5,225(3)	69,1
	$Y_{1-x}Mg_xCo_2$	$Fd\bar{3}m$	7,133(2)	–	29,4
	$Y_2O_3$	$Ia\bar{3}$	10,625(7)	–	1,5

Таблиця 4.

Структурні параметри сполуки  $Y_{22}Mg_{73}Co$  за результатами уточнення рентгенівських порошкових даних

Атом	ПСТ	$x$	$y$	$z$
Co	$4f$	0.333	0.667	0.683
Mg1	12k	0.161	0.322	0.043
Mg2	12k	0.438	0.876	0.122
Mg3	12k	0.165	0.330	0.183
Mg4	6h	0.888	0.776	0.25
Mg5	6g	0.5	0	0
Mg6	$4f'$	0.333	0.667	0.496
Mg7	$4e$	0	0	0.134
Mg8	$2c$	0.333	0.667	0.25
Mg9	$2a$	0	0	0
Y1	12k	0.208	0.416	0.613
Y2	$6h$	0.540	0.080	0.25

Виділення водню зі зразка досліджували за допомогою методу ТДС в динамічному вакуумі. З рис. 5 бачимо, що основна кількість водню виділялася за температури 364 °С, яка є близькою до температури виділення водню з гідриду магнію (~420 °С) [50]. Пониження температури виділення водню з гідриду магнію відбувається за рахунок структурних та морфологічних змін [51]. За результатами рентгенофазового аналізу нами ідентифіковано фази  $\text{YH}_2$ ,  $\text{Mg}$  та  $\text{YCo}_3$ . Висока температура десорбції водню з гідриду ітрію ( $T_{\text{дес.}}(\text{YH}_2) = 790 \text{ }^\circ\text{C}$  [52]) перешкоджає рекомбінації вихідної сполуки. Такий процес вже спостерігали для гідридів сполук з високим вмістом РЗМ [53].

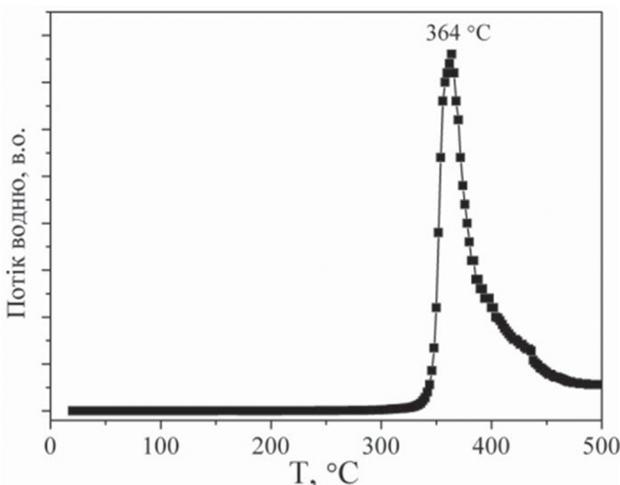


Рис. 5. Спектр термодесорбції для гідрованого сплаву  $\text{Y}_{22}\text{Mg}_{73}\text{Co}_5$

Отриманий результат гідрування сплаву  $\text{Y}_{22}\text{Mg}_{73}\text{Co}_5$  добре корелює з результатами для ізоstrukturних сполук з високим вмістом  $\text{Mg}$  (близько 70-80 ат. %):  $\text{NdNiMg}_5$  – [54] та  $\text{Gd}_{13}\text{Ni}_9\text{Mg}_{78}$  – [55]. Все ж воденьсорбційна ємність нашого сплаву є дещо вищою в порівнянні з  $\text{NdNiMg}_5$  та  $\text{Gd}_{13}\text{Ni}_9\text{Mg}_{78}$ , що можливо пов'язане з впливом кобальту як і у випадку сполук  $\text{RMgT}_4$ . Воденьсорбційна ємність для сплаву  $\text{Nd}_4\text{Mg}_{80}\text{Ni}_8$  (близько 80 ат. %) складає ~5 мас. % [56]. Таку воденьсорбційну ємність ми сподіваємося досягти при повному насиченні воднем сплаву  $\text{Y}_{22}\text{Mg}_{73}\text{Co}_5$ .

## Висновки

– Огляд літературних даних показав, що синтезований механохімічно нанокристаліч-

ний гідрид магнію характеризується високими швидкостями абсорбції/десорбції водню в порівнянні з традиційно синтезованим  $\text{MgH}_2$ . Додатки субоксидів титану, цирконію і перехідних металів приводять до покращення кінетики абсорбції/десорбції водню композитами на основі  $\text{Mg}$ .

– В роботі показано, що використання магнію українського виробництва дає задовільні параметри сорбції-десорбції, але використання титанової губки як каталітичного додатку приводить до швидкого падіння ємності в процесі циклування. Проте використання нанорозмірних каталітичних додатків (нано- $\text{Ti}$  та нано- $\text{TiO}_2$ ) покращує параметри сорбції-десорбції водню у порівнянні з додатками у вигляді звичайних дрібнодисперсних порошоків, в т.ч. числі у випадку використання українського магнію.

– Синтезовано нову інтерметалічну сполуку з високим вмістом магнію в системі  $\text{Y-Mg-Co}$ . Встановлено оптимальні умови гідрування з газової фази та електрохімічно. Показано особливості сорбції-десорбції водню та здатність її до диспропорціонування в процесі наводнення з газової фази.

## REFERENCES

### [СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ]

1. Aifantis K.E., Hackney S.A., Kumar R.V. – editors. *High energy density lithium batteries materials, engineering, applications*. Weinheim: Wiley-VCH, ISBN 978-3527324071; 2010.
2. Beaudin M., Zareipour H., Schellenberg A., Rosehart W. *Energy storage for mitigating the variability of renewable electricity sources: an updated review // Energy for Sust. Dev.* – 2010. – Vol.14. – P. 302–314.
3. Santarelli M., Calzà M., Macagno S. *Design and analysis of the operation of stand-alone energy systems based on integration of different renewable sources and a hydrogen plant // Int. J. Hydrogen Energy.* – 2004. – Vol.29. – P. 1571–1586.
4. Ferrero D., Lanzini A., Santarelli M., Leone P.A. *Comparative assessment on hydrogen production from low- and high temperature electrolysis // Int. J. Hydrogen Energy.* – 2013. – Vol. 38. – P. 3523–3536.
5. Blankenship R.E., Tiede D.M., Barber J., Brudvig G.W., Fleming G., Ghirardi M., et al. *Comparing photosynthetic and photovoltaic efficiencies and recognizing the potential for improvement // Science.* – 2011. – Vol. 332. – P. 805–809.
6. Margalef P., Brown T., Brouwer J., Samuelsen S. *Conceptual design and configuration performance analyses of polygenerating high temperature fuel cells // Int. J. Hydrogen Energy.* – 2011. – Vol. 36. – P. 10044–10056.

7. Clarke R.E., Giddey S., Ciacchi F.T., Badwal S.P.S., Paul B., Andrews J. Direct coupling of an electrolyser to a solar PV system for generating hydrogen // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2009. – Vol. 34. – P. 2531–2542.
8. Delhomme B., de Rango P., Marty P., Bacia M., Zawilski B., Raufast C., et al. Large scale magnesium hydride tank coupled with an external heat source // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2012. – Vol. 37. – P. 9103–9111.
9. Delhomme B., Lanzini A., Ortigoza-Villalba G.A., Nachev S., de Rango P., Santarelli M., Marty P., Leone P. Coupling and thermal integration of a solid oxide fuel cell with a magnesium hydride tank // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2013. – Vol. 38. – P. 4740–4747.
10. Leone P., Lanzini A., Delhomme B., Ortigoza-Villalba G.A., Santarelli M., Smeacetto F., et al. Experimental evaluation of planar SOFC single unit cell with Crofer 22APU plate assembly // *J. Fuel Cell Sci. and Technol.* – 2011. – Vol. 8. – P. 3.
11. Gerard N., Ono S. Hydride formation and decomposition kinetics // *Hydrogen in inter-metallic compounds*, Springer-Verlag by L.Schlapbach (Ed.). – 1992. – Vol. 2. – P. 165–195.
12. Констанчук И. Г., Иванов Е. Ю., Болдырев В. В. Взаимодействие с водородом сплавов и интерметаллидов, полученных механохимическими методами // *Успехи химии*. – 1998. – Vol. 67, №1. – С. 75–84.
13. Norskov J.K., Houmuller A., Johansson P., Pedersen A.S. Adsorption and desorption of H<sub>2</sub> on Mg surface // *Phys. Rev. Letters*. – 1981. – Vol. 46. – P. 257–261.
14. Vigeholm B., Jensen K., Larsen B., Schroder-Pedersen A. Elements of hydride formation mechanisms in nearly spherical magnesium powder particles // *J. Less-Common Met.* – 1987. – Vol. 131. – P. 133–141.
15. Zaluska A., Zaluski L., Strom-Olsen J. Nanocrystalline magnesium for hydrogen storage // *J. Alloys Compound*. – 1999. – Vol. 288. – P. 217–225.
16. Pozzo M., Alfe D. Hydrogen dissociation and diffusion on transition metal (Ti, Zr, V, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pd, Cu, Ag)-doped Mg (0001) surfaces // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2009. – Vol. 34. – P. 1922–1930.
17. Иванов Е. Ю., Констанчук И. Г., Степанов А. А., Болдырев В. В. Механические сплавы магния – новые материалы для водородной энергетики // *ДАН СССР* – 1986. – Т. 286, №2. – С. 385–388.
18. Ivanov E., Konstanjuk I., Stepanov A., Boldyrev V. Magnesium mechanical alloys for hydrogen storage // *J. Less-Common Met.* – 1987. – Vol. 131. – P. 25–29.
19. Chen H., Yu H., Zhang Q., Liu B., Liu P., Zhou X., Han Z., Zhou S. Enhancement in dehydrating performance of magnesium hydride by iron incorporation: a combined experimental and theoretical investigation // *J. Power Sources*. – 2016. – Vol. 322. – P. 179–186.
20. Wang Y., Zhang Q., Wang Y., Jiao L., Yuan H. Catalytic effects of different Ti-based materials on dehydrogenation performances of MgH<sub>2</sub> // *J. Alloys Compd.* – 2015. – Vol. 645. – P. S509–S512.
21. Calizzi M., Chericoni D., Jepsen L.H., Jensen T., Pasquini L. Mg-Ti nanoparticles with superior kinetics for hydrogen storage // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2016. – Vol. 41. – P. 14447–14454.
22. Liu Y., Zou J., Zeng X., Ding W. A co-precipitated Mg-Ti nano-composite with high capacity and rapid hydrogen absorption kinetics at room temperature // *RSC Adv.* – 2014. – Vol. 4. – P. 42764–42771.
23. Hanada N., Ichikawa T., Fujii H. Catalytic effect of Ni nano-particle and Nb oxide on H-desorption properties in MgH<sub>2</sub> prepared by ball milling // *J. Alloys Compd.* – 2005. – Vol. 404–406. – P. 716–719.
24. Hanada N., Ichikawa T., Fujii H. Catalytic effect of nanoparticle 3d-transition metals on hydrogen storage properties in magnesium hydride MgH<sub>2</sub> prepared by mechanical milling // *J. Phys. Chem. B.* – 2005. – Vol. 109. – P. 7188–7194.
25. Sadhasivam T., Kim H. T., Jung S., Roh S.H., Park J.H., Jung H.Y. Dimensional effects of nanostructured Mg/MgH<sub>2</sub> for hydrogen storage applications: A review // *Ren. Sust. Energy rev.* – 2017. – Vol. 72. – P. 523–534.
26. Sun Y., Shen C., Lai Q., Liu W., Wang D.W., Aguey-Zinsou K.-F. Tailoring magnesium based materials for hydrogen storage through synthesis: Current state of the art // *Energy storage materials*. – 2018. – Vol. 10. – P. 168–198.
27. Jardim P. M., Conceicao M., Brum M. C., dos Santos D. S. Hydrogen sorption kinetics of ball-milled MgH<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> based 1D nanomaterials with different morphologies // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2015. – Vol. 40. – P. 17110–17117.
28. Pukazhselvan D., Bdkin I., Perez J., Fagg D.P. Formation of Mg-Nb-O rock salt structures in a series of mechanochemically activated MgH<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mixtures // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2016. – Vol. 41. – P. 2677–2688.
29. Chen B.H., Chuang Y.S. Improving the hydrogenation properties of MgH<sub>2</sub> at room temperature by doping with nano-size ZrO<sub>2</sub> catalyst // *J. Alloys Compd.* – 2016. – Vol. 655. – P. 21–27.
30. Milosevic S., Kurko S., Pasquini L., Matovic L., Vujasin R., Novakovic N., Novakovic J.G. Fast hydrogen sorption from MgH<sub>2</sub>-VO<sub>2</sub>(B) composite materials // *J. Power Sources*. – 2016. – Vol. 307. – P. 481–488.
31. Barkhordarian G., Klassen T., Bormann R. Effect of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> content on hydrogen reaction kinetics of Mg // *J. Alloy Compd.* – 2004. – Vol. 364. – P. 242–246.
32. Borgschulte A., Bosenberg U., Barkhordarian G., Dornheim M., Bormann R. Enhanced hydrogen sorption kinetics of magnesium by destabilized MgH<sub>2-δ</sub> // *Catal. Today*. – 2007. – Vol. 120. – P. 262–269.
33. Hanada N., Ichikawa T., Isobe S., Nakagawa T., Tokoyoda K., Honma T., Fujii H., Kojima Y. X-ray absorption spectroscopic study on valence state and local atomic structure of transition metal oxides doped in MgH<sub>2</sub> // *J. Phys. Chem.* – 2009. – Vol. 113. – P. 13450–13455.
34. Pukazhselvan D., Nasani N., Correia P., Carbo-Argibay E., Otero-Irurueta G., Stroppa D. G., Fagg D. P. Evolution of reduced Ti containing phase(s) in MgH<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> system and its effect on the hydrogen storage behavior of MgH<sub>2</sub> // *J. Power Sources*. – 2017. – Vol. 362. – P. 174–183.
35. Rietveld H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures // *J. Appl. Crystallogr.* – 1969. – Vol. 2. – P. 65–71.
36. Selvam P., Viswanathan B., Swamy C., Srinivasan V. Magnesium and magnesium alloy hydrides // *Int. J. Hydrog. Energy*. – 1986. – Vol. 11. – P. 169–192.
37. Yajima S., Toma H.K., Hydrogen sorption in La<sub>2</sub>Mg<sub>17</sub> // *J. Less-Common Met.* – 1977. – Vol. 55. – P. 139–141.

38. Li Q., Chou K.-C., Xu K.-D., Lin Q., Jiang L.-J., Zhan F. Determination and interpretation of the hydriding and dehydriding kinetics in mechanically alloyed  $\text{LaNiMg}_{17}$  composite // *J. Alloys and Compd.* – 2005. – Vol. 387. – P. 86–89.
39. Xia L., Dongliang Z., Yanghuan Z., Jianyi X., Guofang Z., Yin Z. Hydrogen storage properties of mechanically milled  $\text{La}_2\text{Mg}_{17-x}\text{wt.\%Ni}$  ( $x=0, 50, 100, 150$  and  $200$ ) composites // *J. Rare Earths.* – 2013. – Vol. 31. – P. 694
40. Shtender V.V., Denys R.V., Paul-Boncour V., Riabov A.B., Zavaliy I.Yu. Hydrogenation properties and crystal structure of  $\text{YMgT}_4$  ( $T = \text{Co, Ni, Cu}$ ) compounds // *J. Alloys and Compd.* – 2014. – Vol. 603. – P. 7–13.
41. Shtender V.V., Denys R.V., Paul-Boncour V., Verbovytskyi Yu.V., Zavaliy I.Yu. Effect of Co substitution on hydrogenation and magnetic properties of  $\text{NdMgNi}_4$  alloy // *J. Alloys Compd.* – 2015. – Vol. 639. – P. 526–532.
42. Завалій І.Ю., Денис Р.В., Вербовицький Ю.В., Бerezovets V.V., Штендер В.В. Магнійвмісні сполуки, сплави та композити як ефективні поглиначі водню, Розділ 2 в колект. монографії “Водень в альтернативній енергетиці та новітніх технологіях” за редакцією В.В. Скорохода, Ю.М. Солоніна. Київ, в-во “КІМ”, 2015 р., 293 с. 158–166.
43. Shtender V.V., Denys R.V., Zavaliy I.Yu., Zelinska O.Ya., Paul-Boncour V., Pavlyuk V.V. Phase equilibria in the  $\text{Tb-Mg-Co}$  system at  $500^\circ\text{C}$ , crystal structure and hydrogenation properties of selected compounds // *J. Solid State Chem.* – 2015. – Vol. 232. – P. 228–235.
44. Mezbahul-Islam M., Kevorkov D. and Medraj M. Experimental study of the  $\text{Mg-Ni-Y}$  system at  $673\text{ K}$  using diffusion couples and key alloys // *Metals.* – 2015. – Vol. 5. – P. 1746–1769.
45. Неодма И. Расшифровка рентгенограмм порошков. – М.: Металлургия, 1975. – 432с.
46. Kraus W., Nolze G. PowderCell for Windows (Version 2.3). – Federal Institute for Materials Research and Testing, Berlin, Germany – 1999.
47. Larson A.C., Dreele R.B.V. General structure analysis system (GSAS), in: Los Alamos National Laboratory Report LAUR. 2000, 86–748.
48. Jin Q.-Q., Mi Sh.-B. Intermetallic phases in  $\text{Mg-Co-Y}$  alloys // *J. Alloy. Compd.* – 2014. – Vol. 582. – P. 130–134.
49. Egami M. and Abe E. Structure of a novel Mg-rich complex compound in  $\text{Mg-Co-Y}$  ternary alloy // *Scripta Materialia.* – 2015. – Vol. 98. – P. 64–67.
50. Beattie Sh.D., Setthanan U., McGrady G.S. Thermal desorption of hydrogen from magnesium hydride ( $\text{MgH}_2$ ): An in situ microscopy study by environmental SEM and TEM // *Int. J. Hydr. Energy.* – 2011. – Vol. 36. – P. 6014–6021.
51. Gasan H., Aydinbeyli N., Celik O.N., Yaman Y.M. The dependence of the hydrogen desorption temperature of  $\text{MgH}_2$  on its structural and morphological characteristics // *J. Alloys Compd.* – 2009. – Vol. 487. – P. 724–729.
52. Yartyys V.A., Gutfleisch O., Panasyuk V.V., Harris I.R. Desorption characteristics of rare earth (R) hydrides ( $R = \text{Y, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd}$  and  $\text{Tb}$ ) in relation to the HDDR behaviour of  $\text{R-Fe}$ -based-compounds // *J. Alloys Compd.* – 1997. – Vol. 253–254. – P. 128–133.
53. Штендер В.В., Поль-Бонкур В., Денис Р.В., Завалій І.Ю. Синтез та гідрування сплавів  $\text{R}_4\text{Mg}_3\text{Co}_2$  ( $R = \text{Nd}$  та  $\text{Tb}$ ) // Вісник Львів. ун-ту. – 2015. – Т. 56. – С. 138–144.
54. Ourane B., Gaudin E., Zouari R., Couillaud S. and Bobet J.-L.  $\text{NdNiMg}_5$  a new magnesium-rich phase with an unusual structural type // *Inorg. Chem.* – 2013. – Vol. 52. – P. 13289–13291.
55. Couillaud S., Gaudin E., Weill F., Gomez S., Stan C., Plante D., Miraglia S., Bobet J.-L. Structure of a new ternary compound with high magnesium content, so-called  $\text{Gd}_{13}\text{Ni}_9\text{Mg}_{78}$  // *Acta Materialia.* – 2012. – Vol. 60. – P. 4144–4151.
56. Luo Q., Gu Q.-F., Zhang J.-Y., Chen Sh.-L., Chou K.-Ch., Li Q. Phase equilibria, crystal structure and hydriding/dehydriding mechanism of  $\text{Nd}_4\text{Mg}_{80}\text{Ni}_8$  compound // *Sci. Rep.* 2015. – Vol. 5. – P. 15385.

## DEVELOPMENT OF NEW MG-BASED ALLOYS AND COMPOSITES AS EFFECTIVE HYDROGEN STORAGE MATERIALS FOR THEIR USING IN THE UNITS FOR HYDROGEN SUPPLY DEVICES

Zavaliy I. Yu., Berezovets V.V., Denys R.V., Shtender V.V.

A brief literature review of different types of materials for the accumulation of hydrogen and, in particular, for magnesium-based nanocomposites as the most promising ones has been done. The results of mechanochemical synthesis of  $\text{MgH}_2$  with nano-Ti and nano- $\text{TiO}_2$  additives are presented, as well as a new intermetallic compound in the  $\text{Y-Mg-Co}$  system is described. It was shown that magnesium composites with the nano-Ti/ $\text{TiO}_2$  additives are characterized by improved sorption-desorption parameters and new compound  $(\text{Y, Mg})\text{Co}_3$  absorbs  $\sim 3.5$  wt. % hydrogen with disproportionation in the process of hydrogenation. The synthesis and properties of hydrogen storage materials based on magnesium made from Ukrainian resources are described and prospects of their application are shown.

# СТВОРЕННЯ БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ ГЕТЕРОФАЗНИХ ВОДНЕВОСОРБЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ МАГНІЮ ТА ТИТАНУ

Рудь О.Д., Прядко Т.В., Саввакін Д.Г., Лахник А.М., Дехтяренко В.А., Кір'ян І.М.

Інститут металофізики ім. Г.В.Курдюмова НАН України,  
03142, м.Київ, бульв. акад. Вернадського, 36 rud@imp.kiev.ua

## Вступ

### Легування як один із засобів удосконалення сплавів-накопичувачів водню на основі титану

Одне із головних місць в переліку альтернативних джерел на сьогодні посідає воднева енергетика. Вирішення проблем, пов'язаних зі зберіганням і транспортуванням водню, дозволить повною мірою розвивати цю галузь. Звичайні методи зберігання, розроблені для рідкого і газоподібного водню, неприйнятні з цілого ряду причин: високий тиск, значна маса і об'єм контейнерів у розрахунку на одиницю маси водню, великі витрати енергії на зрідження. Перспективним для вирішення цих проблем є використання твердих сполук – металевих гідридів. Зазначений клас матеріалів характеризується тим, що об'єм поглиненого ними водню на кілька порядків перевищує об'єм вихідного сплаву. Але до таких матеріалів висувається цілий ряд вимог, зокрема, вони повинні демонструвати оборотність процесів поглинання і виділення водню, високу сорбційну ємність та швидкість реакції з воднем за прийнятних термобаричних умов.

У роботах [1, 2] обґрунтовано доцільність використання у якості акумуляторів водню композитів, що утворюються при евтектичній кристалізації і складаються з фаз, яким притаманні високі сорбційні властивості. Застосування таких композитів на основі системи Ti-Zr-Mn, що складаються з ОЦК твердого розчину  $\beta$ (Ti, Zr, Mn) і фази Лавеса (Ti, Zr)Mn<sub>2-x</sub>, призводить як до істотного збільшення сорбційної ємності, так і

до поліпшення кінетичних і термодинамічних параметрів процесів гідрування і дегідрування. Крім того, ці сплави мають перевагу через їх відносно невисоку вартість та малу питому вагу. Сорбційні властивості матеріалів залежать від багатьох чинників: чистоти компонентів, методів отримання сплавів [3], параметрів термообробки [4], процесів синтезу гідридів, структурного і фазового складу вихідних сплавів [5], відхилення від стехіометрії TiMn<sub>2</sub> [6, 7], чистоти використовуваного при гідруванні водню, та ін. Важливою особливістю фаз Лавеса в системі Ti-Zr-Mn є наявність надзвичайно широкої області гомогенності (~10 ат.%). Дана область характеризується наявністю композицій із значним відхиленнями від стехіометрії (B/A=2±x) [7]. У [8] за рахунок оптимального співвідношення титану і цирконію вдалося істотно понизити нижню межу області гомогенності інтерметаліду, що дозволило підвищити сорбційну ємність сплаву (Ti<sub>0,34</sub>Zr<sub>0,66</sub>)Mn<sub>1,2</sub> до H/Me 1,5 (для Ti<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>Mn<sub>1,4</sub> H/Me=1,21 [9], Ti<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>Mn<sub>2</sub> H/Me=0,9 [2]) та досягти стовідсоткової реверсної ємності.

Вибір ванадію у якості легувального елемента зумовлений існуванням в системі Ti-V гідридів з підвищеною сорбційною ємністю [10]. За даними [11] легування ванадієм покращує сорбційні властивості інтерметалідів системи Ti-Zr-Mn. Також він збільшує діапазон нестехіометрії складів, посувув-ши межу області гомогенності інтерметаліду (Ti<sub>0,34</sub>Zr<sub>0,66</sub>)Mn<sub>1,1</sub>V<sub>0,1</sub> в напрямку твердого розчину [12].

Іншим металом, здатним підвищити сорбційну ємність, є хром. Збільшення вмісту Cr у сплавах до 19 мас. % веде до появи фази Лавеса

са С15 із ОЦК структурою, і, як наслідок, до збільшення водневої ємності. Максимальна і ефективна ємність накопиченого водню серед досліджених сплавів складає 3,99 [13] та 2,44% мас. [14], відповідно. Змінюючи хімічний склад сплавів системи Ti-V-Cr-Mn, автори [15] визначили, що при зростанні співвідношення Ti/Cr у складі сплаву максимальна сорбційна ємність водню зростає внаслідок зміни об'ємних часток фаз та збільшення параметрів елементарних комірок як ОЦК С15-фази, так і ГЦУ С14-фази.

Поліпшуючи кінетичні та сорбційні параметри гідрування інтерметалідів типу АВ<sub>2</sub>, автори [16] встановили, що кращі кінетичні та сорбційні параметри притаманні сплавам, в яких з фазою Лавеса співіснує ОЦК твердий розчин, що показував стабільність утворених гідридів і кінетику реакції практично ідентичну інтерметалідам.

Отже, з огляду на вищевикладене, однією із задач даної роботи було визначення співвідношення компонентів у сплавах, дослідження еволюції мікроструктури і фазового складу сплавів при легуванні, які б дозволили покращити термодинамічні та кінетичні параметри їх фізико-хімічної взаємодії з воднем і дали б можливість отримати оптимальні характеристики процесу наводнення при досягненні максимально можливої водневої ємності.

### **Порошкові лігатури для створення титанових сплавів та їх взаємодія із воднем**

Термокінетичні і баричні умови взаємодії з воднем металевих матеріалів важливі не лише при розробці складу сплавів, які використовуються як накопичувачі водню. Характеристики взаємодії металевих матеріалів з воднем також грають значну роль в ряді практично важливих технологій, які використовують водневий вплив для формування визначених фазово-структурних станів і підвищення фізико-механічних властивостей металів і сплавів. Зокрема, синтез титанових сплавів і виробів з багатокомпонентних порошкових сумішей на основі наводнених порошків титану є ефективним способом досягнення високого комплексу механічних характеристик цих матеріалів при зниженні вартості їх виробництва [17]. Викор-

истання в даному методі замість традиційного титанового порошку частинок наводненого титану (гідриду титану) в суміші з легувальними порошками (лігатури або метали) дозволяє досягти комплексу фізико-механічних характеристик отриманих сплавів на рівні вимог міжнародних стандартів [18]. Водень в такому підході виступає тимчасовою легувальною домішкою для титану, визначаючи фазовий склад і механічні характеристики порошку, а видаляючись з металу під час вакуумного спікання, водень позитивно впливає на процеси перетворення гетерогенних порошкових сумішей в однорідний масивний сплав. Завдяки водню забезпечується необхідна активація дифузійних процесів при спіканні титанових і легувальних частинок, внаслідок чого формуються хімічно і мікроструктурно однорідні сплави з високою відносною густиною (до 98-99%) і регламентованим кінцевим вмістом домішок [19]. Ефективність цього методу у його найпростішому варіанті холодного пресування та вакуумного спікання порошкових сумішей було продемонстровано на прикладі  $\alpha+\beta$  сплаву Ti-6Al-4V (мас.%) та високолегованих псевдо  $\beta$  сплавів Ti-5Al-5V-5Mo-3Cr, Ti-10V-2Fe-3Al і Ti-1Al-8V-5Fe.

Для досягнення заданого хімічного складу сплавів до порошку наводненого титану додають легувальні порошки, найчастіше – комплексні лігатури відповідного складу. Водень, виділяючись з титанових частинок при вакуумному нагріванні порошкових сумішей, створює у вакуумованій камері атмосферу із значним парціальним тиском (до 10-100 кПа). В таких умовах потенційно можливо стає взаємодія з воднем частинок лігатур в сумішах – їх тимчасове насичення воднем, а при наступному підвищенні температури та/або зниженні парціального тиску газу – видалення водню. Такий циклічний процес наводнення викликає відповідні об'ємні ефекти, підвищує дефектність кристалічної структури, змінює фазовий стан і фізико-хімічні властивості матеріалу. Потенційна взаємодія порошкових лігатур з воднем може вплинути на фізичні процеси спікання, загальну кінетику десорбції водню з сумішей, очищення порошків від домішок та, як результат, дати можливість керованого впливу на характеристики синтезованих сплавів.

Попередні результати при синтезі титанових сплавів різного складу [18] свідчать, що особливості високотемпературної консолідації порошкових сумішей, і, відповідно, залишкова пористість, мікроструктура та механічні характеристики отриманих сплавів залежать від їх загального хімічного складу і від типу використаних лігатур. Різниця об'ємних ефектів при нагріванні порошкових сумішей особливо проявляється при значному вмісті легувальних елементів (14-18%) в температурному інтервалі десорбції водню з порошку гідриду титану. Тому практичне значення має дослідження закономірностей оберненої взаємодії з воднем порошкових лігатур, зокрема 3Ti-1Al-8V-5Fe, 1Al-8V-5Fe, 10V-2Fe-3Al та 5Ti-1,5Al-6,8Mo-4,5Fe (масові частки), що використовуються для створення титанових сплавів Ti-1Al-8V-5Fe, Ti-10V-2Fe-3Al та Ti-1,5Al-6,8Mo-4,5Fe (мас. %) цим методом.

### Композити на основі магнію

Один із підходів, який вже впродовж тривалого часу широко застосовується розробниками водневосорбційних матеріалів, є механохімічний синтез композитів на основі магнію з додаванням різного типу вуглецевих матеріалів: графіту [20-24], аморфного вуглецю [20], вуглецевих нанотрубок [20, 21], терморозширеного графіту [25] та ін. для поліпшення кінетики сорбції/десорбції водню.

Окрім вуглецевих матеріалів дослідниками вивчено вплив широкого спектру найрізноманітніших каталітичних добавок на термокінетику процесу сорбції/десорбції водню з магнію. Серед зазначених активаторів окремої уваги заслуговують такі неуглецеві матеріали як MoS<sub>2</sub> і h-BN. Вказані речовини мають кристалічну ґратку, подібну до кристалічної ґратки графіту, та близькі до нього за механічними характеристиками. Вони легко піддаються розшаруванню при механічній дії і тому широко застосовуються у якості лабрикантів. Як було показано в попередніх дослідженнях [26, 27], застосування вуглецевих добавок до магнію у поєднанні із механоактивацією порошкових сумішей значно підвищує швидкість їх взаємодії з воднем та знижує температурні режими вивільнення водню. Визначальним чинником, відповідальним за покращення сорбційних властивостей є змен-

шення розміру частинок магнію через утворення вуглецевого прошарку під час розмелювання [27]. Зважаючи на спорідненість графіту, дисульфиду молібдену та гексагонального нітриду бору за кристалічною будовою та механічними властивостями, можна очікувати, що вони будуть позитивно впливати на процеси насичування магнію воднем. У роботах [28, 29] відзначається позитивний вплив дисульфиду молібдену на сорбційні характеристики LiBH<sub>4</sub>. Даний ефект зумовлений утворенням нових фаз (Li<sub>2</sub>S та MoB<sub>2</sub>), які відіграють роль каталізаторів. Структуру та сорбційні властивості композитів Mg/MoS<sub>2</sub> та Mg/MoO<sub>2</sub> було досліджено в [30]. Спостерігається незначне зменшення (від 662 К для магнію до 643 К для композиту Mg/MoS<sub>2</sub>) температури десорбції водню. Одночасно суттєво зростає швидкість поглинання водню композитом Mg/MoS<sub>2</sub> у порівнянні з магнієм. Автори вбачають причину такого позитивного впливу в каталітичній дії молібдену, не пояснюючи його механізму. Setijadi та ін. [31] спостерігали подібний ефект.

Результати досліджень композитів Mg/MoS<sub>2</sub>, близьких за складом та умовами синтезу до зразків, що розглядаються у даній роботі, наведено у статті [32]. Встановлено, що оптимальний вміст MoS<sub>2</sub> у композиті складає 10% мас. Для суміші з вмістом MoS<sub>2</sub> 10% мас. температура десорбції водню тим нижче, чим більша тривалість розмелювання. Встановлено, що дисульфід молібдену запобігає агломеруванню частинок магнію при розмелюванні та проявляє слабкий каталітичний ефект.

Порівняльні дослідження, здійснені на сумішах з однаковим відсотковим вмістом (20% мас.) різних активаторів (MoS, W та WS<sub>2</sub>), продемонстрували значну перевагу WS<sub>2</sub> над іншими добавками. Причина такого позитивного впливу в каталітичному ефекті від MoS та W, які утворюються під час механоактивації [33]. Встановлено, що збільшення відсоткового вмісту дисульфиду вольфраму веде до зростання температури початку десорбції водню та одночасно суттєво зменшує водневу ємність.

Каталітичний вплив MoS<sub>2</sub> на термодинаміку та кінетику взаємодії з воднем потрійного сплаву на основі магнію YMg<sub>11</sub>Ni досліджено у роботі [34]. Було виявлено, що додавання MoS<sub>2</sub> незначно впливає на термодинаміку процесу,

але суттєво знижує водневу ємність. Відзначається помітне покращення кінетики сорбції/десорбції водню.

В роботі [35] серед інших активаторів розглядали нанотрубки нітриду бору. Вміст кожного активатора у зразках, у т.ч. нанотрубок нітриду бору, був однаковий і складав 5% мас. На тлі різного типу вуглецевих добавок, вплив яких на сорбційні властивості магнію також досліджено у даній роботі, показано, що нанотрубки нітриду бору мало впливають на кінетику сорбції водню магнієм.

Стаття [36] присвячена дослідженню взаємодії титану після механоактивації з гексагональним нітридом бору та графітом. Експериментально показано, що кінетика взаємодії титану з воднем після його розмелювання як за присутності *h*-BN, так і графіту суттєво покращується.

На даному етапі виконання проекту нашу увагу було зосереджено на дослідженні структури та кінетики взаємодії з воднем композитів, отриманих методом механоактивації в планетарному млині бінарних сумішей Mg з різними активаторами та комбінованих композицій, що містилися у однакових кількостях добавки різного типу.

### Матеріали та методи дослідження

Склади гетерофазних композитів на основі титану були обрані таким чином, щоб в їх структурі з фазою Лавеса співіснував ОЦК твердий розчин. При виготовленні сплавів використовували матеріали – титан йодидний ТІ-І, ванадій електролітичний марки ВЕЛ-1, цирконій йодидний класу А1, марганець електролітичний; хром електролітичний марки ЕРХ-1. Злитки масою до 30 г виплавляли у лабораторній електродуговій печі із невитратним вольфрамовим електродом на охолоджуваному мідному поді шляхом шестиразового переплаву в середовищі аргону.

Металографічні дослідження проводили на оптичному мікроскопі “Neophot-32” із збільшенням до 2000. Структура, розподіл компонентів та хімічний склад фаз сплавів визначені методом сканувальної електронної мікроскопії на мікроскопі JSM – 6490 LA.

Взаємодію сплавів з воднем вивчали за методом Сівертса на установці ІВГМ-2М [37] при

кімнатній температурі та тиску 0,2 МПа. Під час гідрування вели безперервну реєстрацію зміни тиску. Кількість поглиненого водню визначали зважуванням з точністю  $1,5 \cdot 10^{-5}$  г та розраховували за зміною тиску в замкнутому об’ємі.

Десорбцію водню з продуктів гідрування досліджували на автоматизованому дилатометричному комплексі (АДК) з мас-спектрометричною приставкою [38].

У якості вихідних матеріалів для синтезу композитів на основі магнію було використано порошок магнію (98,5%), дисульфід молибдену, графіту та гексагонального нітриду бору (*h*-BN).

Зразки отримували шляхом розмелювання вихідних сумішей різного відсоткового складу в кульовому планетарному млині Fritsch Pulverisette P-6 у спеціальному контейнері. Перед розмелюванням контейнер відкачували і заповнювали інертним газом. Тривалість розмелювання складала 10 годин. Кількість сталевих кульок – 15 шт., діаметр кульок 20 мм, кількість порошку ~15,5 г. Швидкість обертання розмелювального контейнера (*n*) і відношення маси кульок до маси порошку (*mk* : *mp*) в усіх експериментах були незмінними і складали, відповідно, *n* = 400 об/хв і *mk* : *mp* = 30 : 1. Зазначені умови синтезу були застосовані до всіх зразків.

Дослідження взаємодії з воднем композитів на основі магнію здійснювали на експериментальній установці власної розробки і виготовлення. Тиск в системі реєстрували за допомогою електронних перетворювачів тиску ADZ Nagano SML-10. Температуру вимірювали хромель-алюмелевою термопарою з точністю  $\pm 3$  К. Дослідження процесів взаємодії зразків із воднем проводили як у ізотермічних умовах, так і під час неперервного нагрівання від кімнатної температури до температури 674 К зі швидкістю ~5 К/хв.

Фазовий склад, кристалічну структуру та параметри ґраток визначали методами рентгеноструктурного аналізу. Зйомку рентгенограм здійснювали на дифрактометрах у Fe- $K_{\alpha}$  та Co- $K_{\alpha}$  випромінюваннях.

### Воднево-сорбційні властивості гетерофазних композитів із структурою фази Лавеса та ОЦК твердим розчином

Структура сплавів складається з великих кристалів фази Лавеса, по межах зерен яких

розташовані вкраплення ОЦК-твердого розчину. Металографічні дослідження підтверджуються даними РФА. У сплавах присутня фаза Лавеса  $(Ti, Zr)(Mn, V)_{2-x}$  та твердий розчин  $\beta$   $(Ti, Zr, Mn, V)$ . Поява у сплаві, що містить хром, кубічної С15 фази Лавеса  $(Ti, Zr)(Cr, Mn, V)_{2-x}$  узгоджується з діаграмами стану Ti-Cr і Zr-Cr [39]. Ванадій, введений у сплав  $(Ti_{0,34}Zr_{0,66})Mn_{1,19}$ , сприяє стабілізації ОЦК-твердого розчину при кімнатній температурі. Наступне введення в сплав хрому нівелює вплив ванадію, знижуючи об'ємну частку  $\beta$ -фази.

Сорбційні властивості даних сплавів досліджували при кімнатній температурі та тиску водню 0,23 МПа. Інкубаційний період склав 5÷10 хв, процес поглинання – 5÷8 хв до досягнення максимальної концентрації поглинутого водню (табл. 1).

За даними РФА при наводненні вказаних сплавів утворюються гідриди тільки на основі вихідних фаз:  $\lambda$ -гідрид на основі фази Лавеса  $(Ti, Zr)(V, Mn)_{2-x}H_{1+x}$  та  $\delta$ -гідрид на основі твердого розчину  $(Ti, Zr, V, Mn)H_{2-x}$ . У сплаві  $(Ti_{0,34}Zr_{0,66})Mn_{0,96}V_{0,12}Cr_{0,11}$  окрім гідриду на основі фази С14 додатково присутній гідрид на основі фази С15 ( $a = 0,7665$  нм) (~15 об.%). Це дає право стверджувати, що гідрування не змінює структуру металевої матриці, а супроводжується виключно ізотропним збільшенням об'єму елементарної комірки на ~20%. Оскільки при наводненні розпаду фаз не відбувається, можна вважати, що співвідно-

шення молярних часток гідридів, отриманих на основі кожної з фаз, дорівнює співвідношенню молярних часток у вихідному стані. Розрахований приріст об'єму елементарної комірки фази Лавеса на один атом металу дозволив оцінити сорбційну ємність інтерметаліду, а залишкову кількість водню віднести на рахунок  $\delta$ -гідриду на основі твердого розчину (рис. 1).

Хоча у сплавах № 1 та № 2 вміст марганцю у інтерметаліді досить високий у порівнянні з трикомпонентним сплавом № 3, наявність у їхньому фазовому складі 20÷25 об. % твердого розчину суттєво підвищила вміст поглинутого ними водню та термічну стабільність гідридів. Збільшення стабільної водневої ємності сплавів №№ 4, 5 відносно того ж таки трикомпонентного сплаву № 3 можна пояснити зниженням кількості марганцю в фазі Лавеса, а також присутністю другого інтерметаліду з кубічною граткою. Важливими чинниками підвищення сорбційної ємності у 4-5 компонентних сплавах є перерозподіл активних до водню атомів металу у тетраедричних порах, зростанням частки гідридоутвірних компонентів та збільшення об'єму елементарної комірки.

З огляду на те, що активне поглинання водню відбувається при кімнатній температурі, висока швидкість гідрування зумовлена наявністю некомпенсованих міжатомних зв'язків фази Лавеса, що веде до полегшеної дисоціації молекул водню, збільшення швидкості проник-

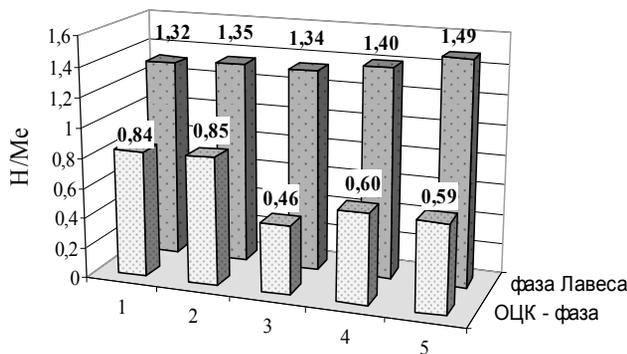
Таблиця 1.

Результати РФА вихідних та гідрованих сплавів

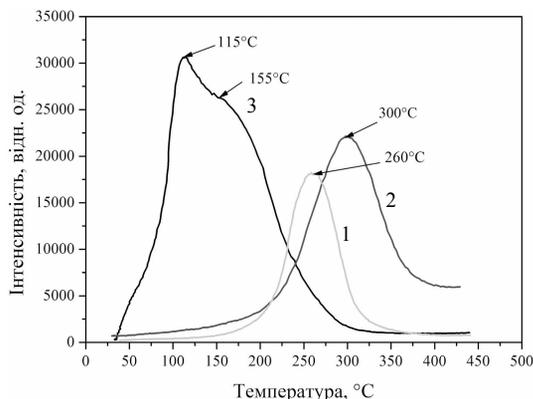
Сплав № п/п	Формульний склад інтерметаліду	Параметри кристалічних ґраток ( $\pm 0,0001$ нм)				С <sub>н</sub> , мас. %	$\Delta V$ , %	$\lambda/\beta$
		Вихідний		Гідрований				
		a/c, нм	V, нм <sup>3</sup>	a/c, нм	V, нм <sup>3</sup>			
1	$(Ti_{0,43}Zr_{0,57})Mn_{1,33}V_{0,05}$	a=0,5169 c=0,8492	0,1965	a=0,5597 c=0,9193	0,2494	2,16	21,21	0,75/0,25
2	$(Ti_{0,74}Zr_{0,26})Mn_{1,21}V_{0,14}$	a=0,5113 c=0,8400	0,1902	a=0,5501 c=0,9035	0,2368	2,20	19,68	0,79/0,21
3	$(Ti_{0,34}Zr_{0,66})Mn_{1,19}$	a=0,5053 c=0,8314	0,1838	a=0,5448 c=0,8961	0,2303	1,80	20,19	0,89/0,11
4	$(Ti_{0,34}Zr_{0,66})Mn_{1,07}V_{0,13}$	a=0,5064 c=0,8318	0,1847	a=0,5475 c=0,8996	0,2335	2,00	20,90	0,88/0,12
5	$(Ti_{0,34}Zr_{0,66})Mn_{0,96}V_{0,12}Cr_{0,11}$	a=0,5096 c=0,8372	0,1883	a=0,5516 c=0,9061	0,2388	2,08	21,14	0,91/0,09

нення атомів в інтерметалідну матрицю з подальшим поширенням по міжфазних межах. При цьому, істотне збільшення об'єму елементарної комірки інтерметаліду веде до його руйнування і утворення чистої від оксидної плівки поверхні не тільки для себе, але і для присутнього в сплаві ОЦК-твердого розчину, залучаючи його в процес гідрування при кімнатній температурі (рис. 1). І хоча твердий розчин не досягає своєї максимальної сорбційної ємності, кількість поглинутого водню гетерогенними сплавами перевищує ці ж показники для сплавів, що мають у структурі тільки фазу Лавеса [1]. Отже, можна стверджувати, що наявність у фазовому складі ОЦК-твердого розчину не погіршує кінетичні параметри процесу гідрування та веде до зростання водневої ємності.

Дані мас-спектрометричних досліджень свідчать, що хром зменшує термічну стабільність отриманого гідриду. Для сплаву



**Рис. 1.** Співвідношення сорбційної ємності фаз при гідруванні за кімнатної температури сплавів: 1 –  $(\text{Ti}_{0,43}\text{Zr}_{0,57})\text{Mn}_{1,33}\text{V}_{0,05}$ ; 2 –  $(\text{Ti}_{0,74}\text{Zr}_{0,26})\text{Mn}_{1,21}\text{V}_{0,14}$ ; 3 –  $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{1,19}$ ; 4 –  $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{1,07}\text{V}_{0,13}$ ; 5 –  $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{0,96}\text{V}_{0,12}\text{Cr}_{0,11}$



**Рис. 2.** Залежність інтенсивності виділення водню від температури для сплавів: 1 –  $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{1,19}$ ; 2 –  $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{1,07}\text{V}_{0,13}$ ; 3 –  $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{0,96}\text{V}_{0,12}\text{Cr}_{0,11}$

$(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{0,96}\text{V}_{0,12}\text{Cr}_{0,11}$  процес виділення водню при вихідному тиску  $4 \cdot 10^{-3}$  Па починається вже за кімнатної температури, максимальна швидкість виділення фіксується при  $115^\circ\text{C}$  (для сплавів  $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{1,19}$  і  $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{1,07}\text{V}_{0,13}$  ця температура –  $260^\circ\text{C}$  та  $300^\circ\text{C}$ , відповідно), а при  $300^\circ\text{C}$  реверсивна ємність досягає  $\sim 100\%$ , тобто на кривій десорбції відсутній тривалий низькошвидкісний етап (рис. 2). Ще однією особливістю процесу десорбції сплаву  $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{0,96}\text{V}_{0,12}\text{Cr}_{0,11}$  є розщеплення піка на кривій виділення водню, що пояснюється різною термічною стабільністю гідридів на основі фаз C14 і C15. Зменшення термічної стабільності гідридів автори [40] пояснили складною електронною структурою хрому.

При наводненні через високу швидкість протікання процесу, низьку температуру гідрування і недостатність часу для релаксації напружень відбувається повне руйнування зразків до стану порошку. Поверхня сплавів після циклування настільки активована, що вони здатні поглинати водень при кімнатній температурі і тиску 0,2 МПа з перших секунд контакту зразка з водневим середовищем. Їхня сорбційна ємність при цьому залишається незмінною, але тривалість процесу насичення значно скорочується. Таке поліпшення кінетичних параметрів можна пояснити диспергуванням зразків в циклі сорбції-десорбції та зниженням вмісту кисню на поверхні і в об'ємі частинок гідриду в результаті його взаємодії з десорбованим атомарним воднем.

### Взаємодія порошкових лігатур Ti-Al-V-Fe, Al-V-Fe та Ti-Al-Mo-Fe з воднем

Експерименти з нагрівання лігатур в установці ІВГМ-2 [37] до  $600^\circ\text{C}$  при початковому тиску водню 0,05 МПа підтвердили можливості взаємодії водню з лігатурами, при цьому було визначено температури початку активного поглинання та кількість поглинутого водню лігатурами різного складу (рис. 3). Лігатура складу  $5\text{Ti}-1,5\text{Al}-6,8\text{Mo}-4,5\text{Fe}$  найбільш схильна до наводнення у порівнянні з іншими. При нагріванні порошку  $5\text{Ti}-1,5\text{Al}-6,8\text{Mo}-4,5\text{Fe}$  (рис. 3а) відхилення температурної залежності

росту тиску водню в камері від лінійного закону спостерігається при 275 °С, що свідчить про початок активного поглинання водню. Для лігатури 3Ti-1Al-8V-5Fe таке відхилення фіксується при температурі 365 °С (рис. 3b). При подальшому підвищенні температури до 600 °С тиск водню в камері знову лінійно змінюється з температурою, що свідчить про завершення поглинання водню цими лігатурами, а при охолодженні збереження лінійної залежності тиску від температури свідчить, що виділення з лігатур поглинутого водню практично не відбувається. Про наводнення цих двох матеріалів свідчить також суттєве падіння кінцевого тиску водню в камері після охолодження у порівнянні з початковим значенням (рис. 3a і 3b).

Взаємодія лігатури 10V-2Fe-3Al з воднем суттєво відрізняється від поведінки перших двох лігатур: поглинання водню фіксується в інтервалі температур 395-520 °С (рис. 3c), але в інтервалі 520-600 °С, навпаки, спостерігається часткова десорбція водню, що можна пояснити зниженням рівноважної концентрації водню в матеріалі з підвищенням температури

при даному тиску. При охолодженні кількість поглинутого водню практично не збільшується, в результаті тиск в камері по завершенні досліду лише незначно знижується (менше, ніж на 0,5 кПа) у порівнянні з початковим тиском. За даними гравіметрії було встановлено, що приріст маси усіх вищеописаних лігатур після циклу нагрівання/охолодження в атмосфері водню є на рівні 0,1-0,2 мас.%. На противагу попереднім результатам, при нагріванні в атмосфері водню лігатури 1Al-8V-5Fe в температурному інтервалі від кімнатної до 600 °С по залежності тиск-температура взагалі не було зафіксовано будь-якого поглинання водню (рис. 3d). Відповідно, не зафіксовано збільшення маси цієї лігатури.

Для визначення температурних інтервалів та кінетики десорбції водню з наводнених порошкових лігатур, їх нагрівали у вакуумованій камері [38], знімаючи мас-спектри газів, що виділяються при нагріванні. Згідно даних мас-спектрометричного аналізу, водень є основним газом, що виділяється в камері при нагріванні. Відповідні криві газовиділення наведені на рис. 4. Лігатура 5Ti-1,5Al-6,8Mo-4,5Fe виділяє

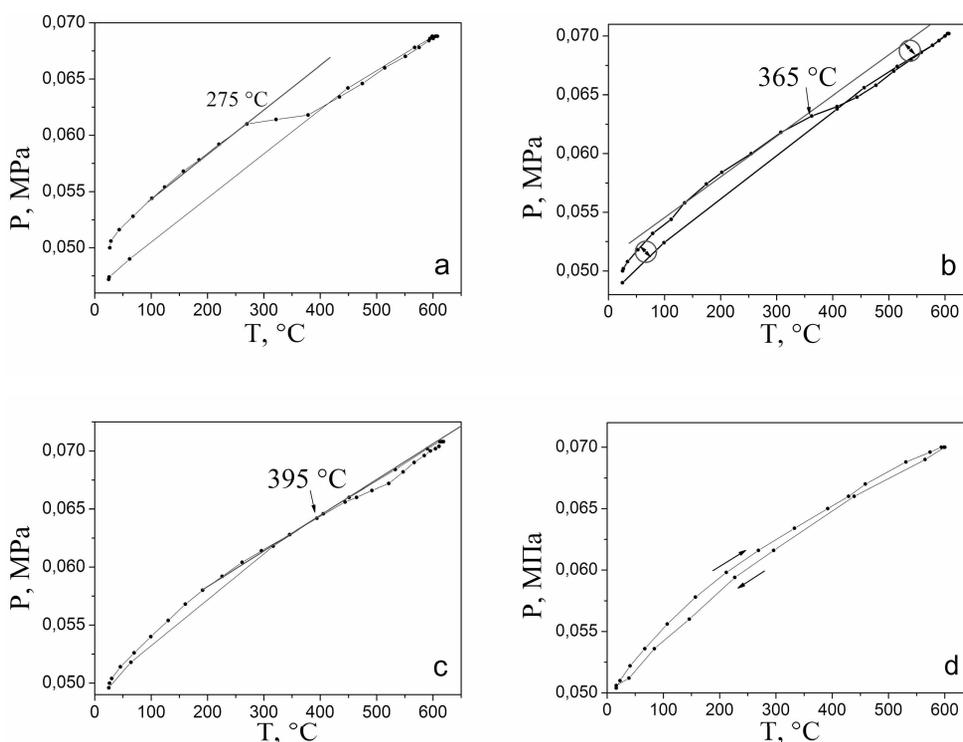
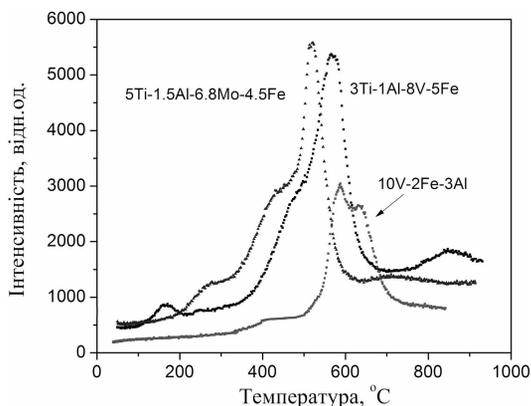


Рис. 3. Залежність тиску водню від температури в камері при нагріванні і охолодженні лігатур 5Ti-1,5Al-6,8Mo-4,5Fe (a), 3Ti-1Al-8V-5Fe (b), 10V-2Fe-3Al (c) та 1Al-8V-5Fe (d)

водень при найнижчих температурах: процес, починаючись вище 200°C, має 3 різні за інтенсивністю стадії, а його пік припадає на 520 °C. З наводненої лігатури 3Ti-1Al-8V-5Fe десорбція основної частини газу відбувається при ~565°C (пік газовиділення), а відносно незначні порції газу виділяються при 150-200°C і 800-900°C. Газовиділення з двох цих лігатур дуже інтенсивне через значну кількість поглинутого (за даними рис. 3a і 3b) водню. Лігатура 10V-2Fe-3Al виділяє малу кількість газу, проте в найвищому температурному інтервалі: основна частина водню виділяється в 2 стадії з піками при 580 °C та 640 °C (рис. 4). Для кожної лігатури процеси сорбції і десорбції водню відбуваються в близьких температурних інтервалах: лігатура, яка в атмосфері газу поглинає його при нижчих температурах, при нижчих же температурах його зворотно виділяє у вакуумі. При десорбції водню із спресованих зразків наводнених порошкових лігатур було оцінено величини об'ємних ефектів при оберненому насиченні лігатур воднем. Після видалення водню лінійні розміри зразків 5Ti-1,5Al-6,8Mo-4,5Fe та 3Ti-1Al-8V-5Fe зменшуються ізотропно на 0,2-0,3%, отже об'ємні ефекти при насиченні воднем та, відповідно, наступному видаленні газу з лігатур є саме такого порядку.

Активність взаємодії лігатур з воднем визначається їх хімічним складом. Наші експерименти підтвердили, що при введенні в склад лігатури титану відбувається взаємодія порошку з воднем, в той час як лігатура без титану такої взаємодії не демонструє. Алюміній, молі-



**Рис. 4.** Інтенсивності виділення водню при нагріванні у вакуумі наводнених порошкових лігатур різного складу

бден та залізо не взаємодіють з воднем в умовах, близьких до умов нагрівання порошкових сумішей (парціальний тиск водню на рівні 10<sup>5</sup> Па і нижче, що створюється в камері нагрівання в температурному інтервалі до 500-800°C), тому при значній кількості цих елементів лігатура повинна бути інертною по відношенню до водню.

Загальна кінетика процесу десорбції водню з багатокомпонентних сумішей на основі наводненого титану може змінюватися в залежності від того, порошок якої лігатури та в якій кількості додається до порошку наводненого титану для синтезу сплавів. Тимчасове насичення воднем частинок лігатури, підвищуючи дефектність кристалічної ґратки, здатне давати вклад в активацію дифузії в гетерогенних порошкових системах, прискоривши процеси їх спікання та хімічної гомогенізації і забезпечивши формування однорідних масивних сплавів. Вищеперераховані ефекти взаємодії порошкових лігатур з воднем є важливим важелем для цілеспрямованого впливу на процеси формування сплавів з багатокомпонентних порошкових сумішей для досягнення заданих структури і властивостей.

### Взаємодія композитів на основі магнію з воднем

Дослідження сорбційних властивостей зразків проводили як в умовах неперервного нагрівання зразків із фіксованою швидкістю 5 К/хв, так й в ізотермічних умовах (рис. 5a, b) за фіксованої температури 573 К. Дослідження дозволили виявити одну важливу особливість – зразки демонстрували помітну водневу ємність та прийнятну кінетику взаємодії з воднем лише у тому випадку, коли у якості активатора або до складу активатора входив вуглецевий матеріал (рис. 5a). У випадку застосування тільки MoS<sub>2</sub>, h-BN або їхніх комбінованих сумішей воднева ємність таких композитів була нехтовно мала (рис. 5b). Помітну водневу ємність комбіновані суміші демонстрували виключно тоді, коли до їхнього складу входив вуглець.

Магній-вуглецеві композити в умовах ізотермічного насичування при температурі 300 °C характеризуються високою швидкістю взаємодії з воднем (тривалість повного насичення не перевищує 200 с) та високою водне-

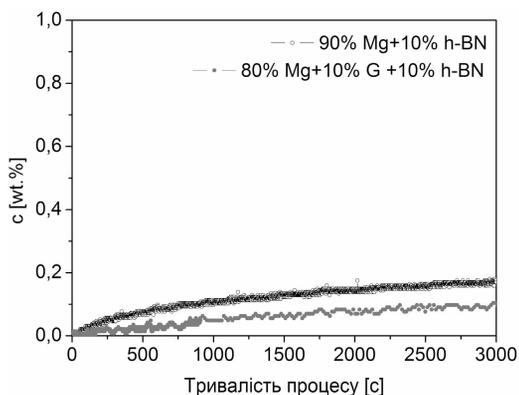
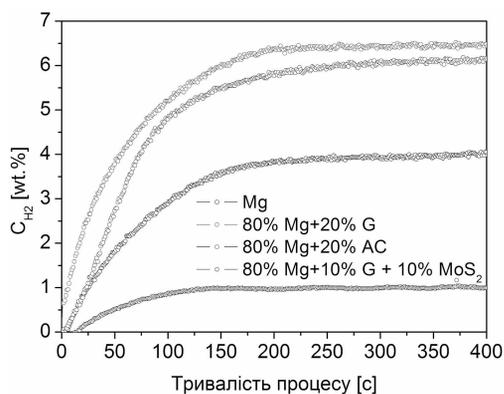


Рис. 5. Кінетика сорбції водню зразками різного хімічного складу в квазіізотермічних умовах при температурі 573 К

вою ємністю ~6 мас.% (рис. 5a). У чистому магнії максимальна концентрація водню не перевищує 4 мас.% (рис. 5a). Композити із застосуванням інших активаторів або їх комбінацій повільно поглинають водень (рис. 5b), їх воднева ємність дуже низька і не перевищує 0,3% (рис. 5). Фазовий склад зразків у вихідному стані після механоактивації ідентичний. Зразки містять виключно магній та невелику кількість оксиду магнію. За присутності активаторів всіх типів суттєво зменшується розмір частинок-агломератів магнію після механічної активації всіх порошкових сумішей. Після насичування всі композити складаються з гідриду магнію, оксиду магнію та магнію.

Отже можна стверджувати, що зменшення розміру частинок магнію та руйнування оксидної плівки на поверхні частинок магнію не є єдиними фактором, відповідальним за кінетику взаємодії водню з магнієм. Сорбційні параметри (воднева ємність, кінетика сорбції водню) композитів на його основі також залежать від природи твердофазного диспергента. Проведені дослідження дозволили встановити, що незважаючи на структурну спорідненість графіту, MoS<sub>2</sub> та h-BN за кристалічною будовою та механічними властивостями, вони по-різному впливають як на процес механоактиваційного синтезу композиту, так і на характер його взаємодії з воднем.

## Висновки

1. Швидке наводнення інтерметаліду веде до його руйнування і утворення чистої від оксидної плівки поверхні не тільки в самому

інтерметаліді, але й у β-твердому розчині, залучаючи його в процес гідрування при кімнатній температурі. При цьому присутність ОЦК-твердого розчину не впливає на інкубаційний період процесу, але призводить до збільшення водневої ємності.

2. Часткова заміна марганцю хромом не змінює структурного складу сплаву, але веде до появи в його складі додатково інтерметаліду – С15.

3. Зниження вмісту марганцю в фазі Лавеса за рахунок його заміни ванадієм та хромом, перерозподіл активних до водню металевих атомів у вузлах тетраедричних пор, збільшення частки гідридоутвірних компонентів і збільшення об'єму елементарної комірки, а також поява інтерметаліду С15 дозволяє підвищити водневу ємність.

4. Введений в сплав хром знижує термічну стабільність отриманого гідриду та дозволяє досягти максимальної реверсивної ємності при температурі 300 °С.

5. Досліджені порошкові лігатури в залежності від хімічного складу при нагріванні у атмосфері водню здатні його поглинати при температурах 275-395 °С, а при повторному нагріванні у вакуумі – десорбувати водень з найбільшою інтенсивністю цього процесу при температурах від 300 до 700 °С.

6. Присутність в лігатурах певної частки титану активує взаємодію з воднем, сприяючи поглинанню газу, в той час як значна сумарна кількість алюмінію і заліза робить лігатури інертними до взаємодії з воднем.

7. В залежності від хімічного складу лігатур вищий температурний інтервал поглинання

водню при нагріванні у водневій атмосфері відповідає вищому температурному інтервалу зворотної десорбції при нагріванні у вакуумі.

8. Водень, що виділяється з гідриду титану при нагріванні, здатний тимчасово насичувати частинки лігатур в багатокомпонентних порошкових сумішах, що дає інструмент впливу на контрольовані дифузійні процеси спікання частинок з метою формування однорідних масивних сплавів із заданим комплексом властивостей.

9. Показано, що найвища активність при взаємодії магнію з воднем досягається на композиціях, синтезованих із застосуванням графіту. Тривалість насичування магній-вуглецевих композитів не перевищує 400 с при температурі 300°C.

10. Порошкові суміші магнію, синтезовані із використанням дисульфиду молібдену, гексагонального нітриду бору та їх комбінації між собою або графітом, мають низьку водневу ємність (~0,3%) та повільну кінетику взаємодії з воднем.

## REFERENCES

### [СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ]

1. Іванченко В.Г, Дехтяренко В.А, Прядко Т.В. Сорбційні властивості гетерофазних сплавів  $\beta$  (Ti,Zr,Mn) + (Ti,Zr)Mn<sub>2-x</sub>. *Металлофиз новейшие технол* 2011;33:479-484.
2. Oesterreicher H, Bittner H. *Mat Res Bull* 1978;13:83-.
3. Kazemipour M, Salimijazi H, Saidi A, and et al. *Int J Hydrog Energy* 2014;39:12784-.
4. Zhang Y, Li J, Zhang T, and et al. *J Alloys Compd* 2017;694:300-.
5. Yu X.B, Wu Z, Xia B.J and et al. *J Alloys Compd* 2004;372:272-.
6. Yoshida M, Akiba E. *J Alloys Compd* 1995;224:121-.
7. Choi M.J, Hong H.S, Lee K.S. *J Alloys Compd* 2003;358:306-.
8. Smirnova T.N, Mitrokhin S.V, Verbetsky V. N. "Effect of interstitial hydrogen and nitrogen on the magnetocrystalline anisotropy and magnetostriction of rare-earth-transition metal-intermetallics" In: *Hydrogen Material Science and Chemistry of Metal Hydrides, NATO Science Series II*; 2002. p.107-.
9. Іванченко В.Г, Дехтяренко В.А, Прядко Т.В. Водневосорбційні властивості сплаву на основі інтерметаліду (Ti,Zr)Mn<sub>2-x</sub>. *Порошковая металлургия* 2013;5/6:129.
10. Прядко Т.В. Особенности гидрирования сплавов системы Ti-V. *Металлофиз новейшие технол* 2015;37:245-257.
11. Shudo Y, Ebisawa T, Itoh H. Characterization of Ti-Zr-Mn-V-based Laves phase alloys for MH refrigeration system. *J Alloys Compd* 2003;356-357:497-500.
12. Дехтяренко В.А. *Металлофиз новейшие технол* 2015;37:683-.
13. Young K, Ouchi T, Nei J and et al. *J Power Sources* 2015;281:164-.
14. Young K, Wong D.F, Wang L. *J Alloys Compd* 2015;622:885-.
15. Iba H, Akiba E. Hydrogen absorption and modulated structure in Ti-V-Mn alloys. *J Alloys Compds* 1997;253-254:21-24.
16. Akiba E, Iba H. Hydrogen absorption by Laves phase related BCC solid solution. *Intermetallics* 1998;6: 461-470.
17. Froes F.H, Eylon D. Powder metallurgy of titanium alloys. *Inter Mater Rev* 1990;35:162-182.
18. Ivasishin O.M, Savvakina D.G. The Impact of Diffusion on Synthesis of High-Strength Titanium Alloys from Elemental Powder Blends. *Key Eng Mater* 2010;436:113-121.
19. Івасишин О.М, Саввакин Д.Г, Гуменяк Н.М. Дегидрирование порошкового гидрида титана и его роль в активации спекания. *Металлофиз новейшие технол* 2011;33:899-917.
20. Huang Z.G, Guo Z.P, Calka A and et al. Effects of carbon black, graphite and carbon nanotube additives on hydrogen storage properties of magnesium *J Alloys Compd* 2007;427:94-100.
21. Chen D, Chen L, Liu S and et al. Microstructure and hydrogen storage property of Mg/MWNTs composites *J Alloys Compd* 2004;372:231-237.
22. 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.
23. Fuster V, Urretavizcaya G, Castro F.J Characterization of MgH<sub>2</sub> formation by low-energy ball-milling of Mg and Mg+C (graphite) mixtures under H<sub>2</sub> atmosphere *J Alloys Compd* 2009;481:673-680.
24. Fuster V, Castro F.J, Troiani H and et al. Characterization of graphite catalytic effect in reactively ball-milled MgH<sub>2</sub>-C and Mg-C composites *Int J Hydrog Energy* 2011;36:9051-9061.
25. Patent US 2010/0266488 A1 C01B 31/02 C01B 31/08. 21-10-2010. De Rango P, Chaise A, Fruchart D and et al. Hydrogen storage material made from magnesium hydride.
26. Rud A.D, Lakhnik A.M, Ivanchenko V.G and et al. Hydrogen storage of the Mg-C composites *Int J Hydrog Energy* 2008;33:1310-1316.
27. Rud A.D, Lakhnik A.M. Effect of carbon allotropes on the structure and hydrogen sorption during reactive ball-milling of Mg-C powder mixtures *Int J Hydrog Energy* 2012;37:4170-4187.
28. Dan Liang, Shumin Han, Jiasheng Wang and et al. Effect of MoS<sub>2</sub> on hydrogenation storage properties of LiBH<sub>4</sub> *J Solid State Chem* 2014;211:21-24.
29. Jiasheng Wang, Shumin Han, Wei Zhang and et al. Effects of MoS<sub>2</sub> addition on the hydrogen storage properties of 2LiBH<sub>4</sub>-MgH<sub>2</sub> systems. *Int J Hydrog Energy* 2013;38:14631-14637.
30. Yanhong Jia, Shumin Han, Wei Zhang and et al. Hydrogen absorption and desorption kinetics of MgH<sub>2</sub> catalyzed by MoS<sub>2</sub> and MoO. *Int J Hydrog Energy* 2013;38:2352-2356.
31. Setijadi E.J, Xiaobo Li, Masters A.F and et al. Delaminated MoS<sub>2</sub> as a structural and functional modifier for MgH<sub>2</sub>, better hydrogen desorption kinetics through induced worm-like morphologies. *Int J Hydrog Energy* 2016;41:3551-3560.

32. Han Zongying, Zhou Shixue, Wang Naifei and et al. *Crystal Structure and Hydrogen Storage Behaviors of Mg/MoS<sub>2</sub> Composites from Ball Milling*. *J Wuhan Univ Technol Mater Sci Ed* 2016;31:773-780.
33. Wang Jiasheng, Zhang Wei, Cheng Ying and et al. *Hydrogenation/Dehydrogenation Performances of the MgH<sub>2</sub>-WS<sub>2</sub> Composites*. *J Wuhan Univ Technol Mater Sci Ed* 2015;30:670-673.
34. Yanghuan Zhang, Meng Li, Zeming Yuan and et al. *Catalytic Effect of MoS<sub>2</sub> on hydrogen storage thermodynamics and kinetics of an as-milled YMg11Ni alloy*. *RSC Adv* 2017;7:37689-37698.
35. Wu C.Z, Wang P, Yao X and et al. *Effect of carbon/noncarbon addition on hydrogen storage behaviors of magnesium hydride*. *J Alloys Compd* 2006;414:259-264.
36. Kondo T, Shindo K, Sakurai Y. *Comparison of hydrogen absorption properties of Ti mechanically milled with hexagonal boron nitride (h-BN) and with graphite*. *J Alloys Compd* 2005;386:202-206.
37. Кобзенко Г.Ф, Школа А.А. *Реакторное устройство для исследования физико-химических процессов газонасыщения*. *Зав Лаб* 1990;7:41-45.
38. Ивасишин О.М, Черепин В.Т, Колесник В.Н та ін. *Высокотемпературный дилатометрический комплекс*. *ПТЭ* 2010;3:147-.
39. *Диаграммы состояния двойных металлических систем*. Под общей редакцией академика РАН Н.П. Лякишева, М. "Машиностроение", 2001.
40. Klyatkin S.N, Kovriga A.Yu, Verbetsky V.N. *Int J Hydrog Energy* 1999;24:149.

## MULTICOMPONENT HETEROPHASE MAGNESIUM- AND TITANIUM-BASED HYDROGEN STORAGE MATERIALS.

A.D. Rud, T.V. Pryadko, D.G. Savvakina, A.M. Lakhnik, V.A. Dekhtyarenko, I.M. Kirian

Ni-containing composites based on 10Sc1CeSZ, as prototypes of SOFCs anode materials, showed high catalytic activity and stability in the processes of oxidative reforming of C<sub>1</sub>, C<sub>4</sub> alkanes (methane tri-reforming and butane steam reforming), which simulate electrochemical oxidation of hydrocarbon fuels in the SOFC. Modification of Ni-10Sc1CeSZ composite with Cu and CeO<sub>2</sub> increases its resistance to coke deposition, and doping with additives of platinum or palladium (0.1% wt) increases its resistance to H<sub>2</sub>S poisoning. Developed catalysts with honeycomb structure Ni-(CeO<sub>2</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/cordierite are not inferior on activity and resource characteristics to known commercial catalysts (HT R 67 та ICI 57-7) and therefore can be used for oxidative reforming of hydrocarbon fuels in an external reformer-heat exchanger to improve the efficiency of SOFC.

# ОСОБЛИВОСТІ КОНСТРУКЦІЇ І ТЕХНОЛОГІЇ ВИГОТОВЛЕННЯ ЄМНОСТЕЙ ВИСОКОГО ТИСКУ ДЛЯ АКУМУЛЮВАННЯ І ЗБЕРІГАННЯ ВОДНЮ

Савицький М.М., Савицький О.М., Ващенко В.М., Шкрабальюк Ю.М.

Інститут електрозварювання ім. Є.О. Патона НАН України,  
03680, м. Київ-5, вул. Казимира Малевича, 11, e-mail: sam@paton.kiev.ua

Сучасні умови розвитку світової економіки характеризуються стрімким зростанням об'ємів споживання природних енергоресурсів. Однак нерівномірність розподілу в світі запасів таких природних енергоносіїв, як вугілля, нафта, газ вимагає значних витрати на транспортування до споживача, що стимулює пошук нових перспективних джерел енергії. Крім цього, в останні десятиліття однією з основних умов розвитку передових галузей виробництва, таких як машинобудування, транспорт та енергетика є екологічна безпека. І ця тенденція набирає все більшого поширення в світі. З урахуванням наведеного водень вважається перспективним енергоносієм на майбутні десятиліття. Головними його перевагами перед іншими енергоносіями є екологічна чистота та практично невичерпні ресурси.

Значна увага приділяється водню як пальному для автомобілів, які викидають в атмосферу до 70% всіх забруднень. В цій якості він може допомогти оздоровити атмосферу Земної кулі, яка насичена викидами понад 1 млрд. автомобілів. Складна ситуація з використанням водню в авіаційній і ракетній техніці. Для його зберігання і використання потрібні ємкі, легкі балони і водночас складної конструкції ємності, що диктується жорсткими обмеженнями масових показників літаків та ракет.

Розвинуті держави Євросоюзу, США та Японія регулярно демонструють нові моделі авто, що використовують водень, як пальне, а в Європі створено консорціум для побудови 200 легкових і 125 вантажних автомобілів та 25 водневих заправок в 10 країнах з фінансуванням

470 млн. євро від Євросоюзу і приватного сектору. В Україні дослідження в області водневих технологій також ведуться широким фронтом.

Проблемним питанням водневої енергетики є створення економічної і надійної системи зберігання і транспортування водню. Особливо це стосується легкового автотранспорту, як найбільш вірогідного і масового споживача водню. Система має бути достатньо ємкою, щоб забезпечити запас ходу до 400-500 км і легкою. Тобто коефіцієнт їх масової досконалості, відношення маси до об'єму (кг/л), має бути мінімальним. Цю проблему можна вирішити за рахунок комбінованих балонів високого тиску. Конструктивно такі балони представляють собою тонкий металевий корпус, посилений оболонкою. Основна вимога до корпусу – герметичність, а робочі навантаження повинна сприймати силова оболонка, забезпечуючи працездатність конструкції впродовж усього терміну її експлуатації.

Враховуючи вимогу мінімізації маси балону та забезпечення мінімальної воднепроникності, як свідчить наш досвід [1, 2], герметичний корпус балонів високого тиску доцільно виготовляти з тонкої (до 2 мм) сталі. Труби такої товщини і відповідного діаметру серійно не випускаються, тому конструкція має бути зварною. Проблемою є також формування на поверхні герметичного корпусу балону силової оболонки. В Україні відсутнє виробництво відповідного обладнання, а придбання зарубіжного пов'язане з великими витратами (біля 500 тис. доларів США за одиницю). Вирішити проблему дозволяє лише розробка власного

спеціалізованого обладнання, виробництво якого можна організувати в Україні на доступних умовах, що здешевило б собівартість балонів.

Незважаючи на перспективність, водневі технології поки що не можуть конкурувати з традиційними, заснованими на використанні викопних енергоносіїв, тим більше, що основним джерелом водню на даний момент є метан – 48%, нафта ~ 30%, та вугілля ~ 18%. Гідроліз застосовується мало, через енергетичний дисбаланс: на отримання 1м<sup>3</sup> водню витрачається 4 кВт, а при його спалюванні виділяється 1,8м<sup>3</sup> (кВт). Однак виробництво водню наростає до 10% щорічно в зв'язку з потребами аміачного виробництва та нафтопереробної галузі. Остання використовує водень для глибокої переробки важких фракцій нафти [3, 4].

Досвід створення легких автомобільних балонів для природного газу, довгомірних балонів для транспортування газу морським шляхом з робочим тиском до 20МПа (200 атм.) [5-7], та балонів систем забезпечення живучості транспортної авіації [8] вказує на доцільність застосування високоміцних різномодульних матеріалів при виготовленні легких балонів високого тиску для акумулювання, зберігання і використання водню. Суцільнометалеві балони із високоміцних сталей важчі і використовуються переважно в стаціонарних умовах [5, 9].

Враховуючи наведене, метою даної роботи була розробка конструкції, технології і обладнання для виготовлення легких балонів високого тиску для накопичення, зберігання і використання водню.

Результати досліджень, та їх аналіз [1, 2, 10] дозволили визначитись з номенклатурою матеріалів для виготовлення герметичного корпусу балону. Найбільш доцільними з огляду на

мінімальну дифузійну проникливість водню (табл. 1), економічність та технологічність по відношенню до різних способів обробки були визначені аустенітні сталі типу 08X18H10, 08X18H10T, 12X18H9T, 12X18H10T, хімічний склад яких і механічні властивості наведені в табл. 2 [11]. Вибрані сталі мають близькі і достатньо високі показники міцності, високу пластичність і ударну в'язкість, але деякі їх фізичні властивості можуть створювати ряд труднощів при зварюванні.

Особливістю аустенітних сталей є низька теплопровідність, яка визначалась із використанням методів інтерполяції та екстраполяції із використанням даних робіт [11, 12]. Вона в 5-6 разів нижча теплопровідності заліза. Крім цього, її залежність від температури нагрівання має характер, протилежний теплопровідності чистого заліза (рис. 1) і вуглецевих сталей. У чистого заліза, у міру нагрівання, теплопровідність поступово знижується, досягаючи свого мінімуму при температурах аустенітного перетворення і стабілізується (рис. 1, крива 1). А теплопровідність аустенітних сталей при нагріванні поступово зростає, досягаючи свого максимуму при температурі, що відповідає мінімуму теплопровідності заліза (рис. 1, криві 2 і 3). Такий характер зміни теплопровідності аустенітних сталей, як показали результати виконаних досліджень, впливає на умови отри-

Таблиця 1.

Коефіцієнт дифузії водню в залізі і деяких сталях

Матеріал	Коефіцієнт дифузії водню
Чисте залізо	$1,5 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$
Сталь, легована 12% хрому	$10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$
Високолегована аустенітна сталь	$2,3 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$

Таблиця 2.

Хімічний склад та механічні властивості аустенітних сталей [11]

Марка сталі	Вміст елементів, %									$\sigma_T$ , МПа	$\sigma_B$ , МПа	$\delta$ , %	$\psi$ , %	КСУ при +20°C, Дж/см <sup>2</sup>
	Cr	Ni	Ti	не більше										
				C	Si	Mn	S	P	Cu					
08X18H10	17,0–19,0	9,0–11,0	≤0,5	0,08	0,8	0,2	0,020	0,035	0,30	206	509	43	55	187
08X18H10T	17,0–19,0	9,0–11,0	0,5–0,7	0,08	0,8	2,0	0,020	0,035	0,30	206	509	43	55	245
12X18H9T	17,0–19,0	8,0–9,5	0,5–0,8	0,12	0,8	2,0	0,020	0,035	0,30	216	530	38	40	250
12X18H10T	17,0–19,0	9,0–11,0	0,5–0,8	0,12	0,8	2,0	0,020	0,035	0,30	236	530	38	40	286

мання і формування зварних з'єднань одночасно і позитивно і негативно.

Зварювання, як відомо, представляє собою термічний процес з локальним нагріванням до високих температур і плавленням металу. Процес отримання повноцінного зварного з'єднання має дві стадії. На першій стадії відбувається нагрівання і плавлення зварюваних деталей і утворення спільної зварювальної ванни. На другій – охолодження зварного з'єднання і кристалізація металу. На стадії нагрівання низька теплопровідність аустенітних сталей є позитивним фактором. Вона перешкоджає відводу тепла із зони дії зварювальної дуги в основний метал, що зменшує тепловкладення в зварне з'єднання порівняно із зварюванням вуглецевих сталей.

Тепловкладення у зварне з'єднання в процесі його виконання визначається погонною енергією, яка є відношенням ефективної теплової потужності дуги до швидкості зварювання ( $q/V_{зв.}$ ). Ефективна теплова потужність дуги [13] визначається як

$$q = I \cdot U \cdot \eta \quad (1.1)$$

де  $I$  – зварювальний струм;  $U$  – напруга дуги;  $\eta$  – ефективний коефіцієнт корисної дії.

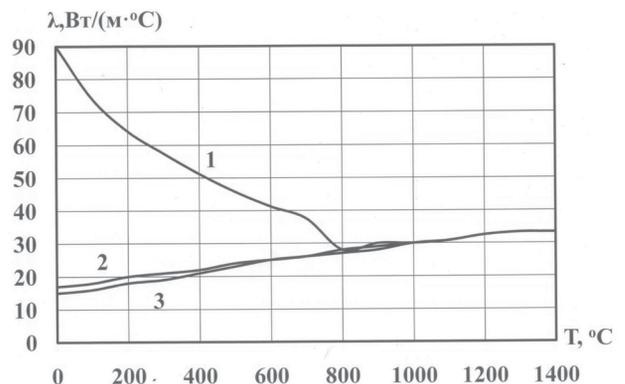
Результати досліджень, наведені на рис. 2 свідчать, що низька теплопровідність аустенітної сталі при зварюванні металу однакової товщини вимагає вдвічі меншого тепловкладення, необхідного для утворення зварного з'єднання, ніж ферито-перлітної. Причому, в міру зменшення товщини зварюваного металу ця різниця збільшується і може досягати майже трьох крат. Це позитивний фактор, тому що всяке зменшення тепловкладення у зварне з'єднання обмежує наслідки термічного втручання і покращує його властивості та умови формування.

В металі зони термічного впливу (ЗТВ) максимум теплопровідності досягається при нагріванні до температур, близьких до температури плавлення. Коефіцієнт теплопровідності аустенітної сталі при цьому залишається низьким (рис. 1, криві 2 і 3) та не забезпечує необхідної інтенсивності відводу тепла із зварювальної ванни. На стадії охолодження зварного з'єднання низька теплопровідність аустенітних сталей починає негативно впливати на умови їх формування. У відповідності до характеру зміни теплопровідності від температури (рис. 1,

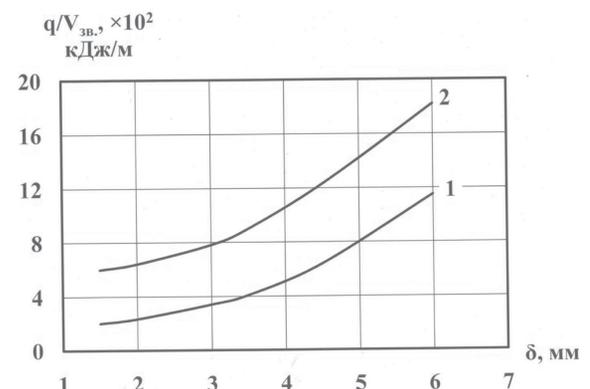
криві 2 і 3), при охолодженні металу вона поступово знижується до мінімуму. Отже інтенсивність відводу тепла із зварювальної ванни і шва також знижуються, а підвищена теплоємність сприяє утриманню накопиченого в них тепла. Це при надмірному тепловкладенні є причиною утворення зон дифузійного перерозподілу елементів та напружень, що призводить до утворення гарячих тріщин.

У випадку протікання релаксаційних процесів за рахунок мікропластичних деформацій це також викликає залишкові деформації, особливо в тонкому металі. Враховуючи, що коефіцієнт лінійного розширення аустенітних сталей майже вдвічі перевищує аналогічні показники у сталей інших класів, та малу товщину герметичного корпусу балону, це може викликати надмірну деформацію усєї конструкції.

Результати виконаних досліджень показали, що для отримання якісних конструкцій із аусте-



**Рис. 1.** Залежність коефіцієнту теплопровідності від температури нагріву [11, 12]: 1 – чистого заліза; 2 – сталі 08X18H10; 3 – сталі X18H9T (12X18H9T)



**Рис. 2.** Погонна енергія, необхідна для однопрохідного аргонно-дугового зварювання сталей: 1 – аустенітного класу; 2 – ферито-перлітного класу

нітних сталей необхідно застосовувати способи зварювання, які забезпечують мінімальне і добре регульоване тепловкладення в метал. До таких способів відноситься аргоно-дугове зварювання вольфрамовим електродом, яке здатне підтримувати стабільний дуговий процес на струмах від 5 А. Обмеження тепловкладення при зварюванні сталей аустенітного класу, як видно із даних табл. 3, сприяє покращанню властивостей зварних з'єднань. За показниками міцності метал зварних з'єднань перевищує основний метал, а за показниками пластичності і ударної в'язкості близький до нього.

Важливим елементом конструкції балону є силова оболонка, яка формується на його ко-

пусі. Результати проведених досліджень та їх аналіз показали, що для створення легких зварних металопластикових ємностей високого тиску для водню оптимальною є комбінація аустенітної сталі, неметалевого волокна типу скловолокна, базальтового волокна, органопласту, вуглеволокна і зв'язуючого на основі епоксидної смоли.

Фізико-механічні властивості вказаних волоконних матеріалів наведено в табл. 4.

Великою їх перевагою перед монолітним металом є низька питома вага (табл. 4), яка в 2,5 – 5,5 разів нижча ніж у сталей. Це позитивно позначається на масових показниках ємностей високого тиску (табл. 5). Ємності з силовою оболонкою із неметалевих волоконних матеріалів завжди будуть найлегші. Хоча за показниками пружності більшість неметалевих волокон поступається сталям і тільки вуглеровінг має показник пружності, який перевищує сталі (табл. 6), що дозволяє отримувати працездатні, в умовах циклічного навантаження оболонки, навіть при використанні досить крихких зв'язуючих типу епоксидних смол (табл. 7).

Комбінована ємність представляє собою циліндричний балон із тонкостінним герметичним металевим зварним корпусом та керамічною силовою оболонкою. Співвідношення між довжиною корпусу і його діаметром має бути не менше 3:1. Корпус складається із обичайки і двох донець. Обичайка може виготовлятися із трубних суцільнотягнутих і зварних заготовок, виготовлених із листового прокату

Таблиця 3.  
Механічні властивості зварного з'єднання сталі 08X18H10, виконаного аргоно-дуговим зварюванням

Ділянка металу	$\sigma_{\text{в}}$ , МПа	$\sigma_{\text{т}}$ , МПа	$\delta$ , %	$\psi$ , %	KCU, Дж/см <sup>2</sup>
основний метал	519,0	210	60	58	187
зварне з'єднання	559,2	310	47,3	64	165

Таблиця 4.  
Фізико-механічні властивості неметалевих волокон

Волокна	Питома вага, г/см <sup>3</sup>	Межа міцності, $\sigma_{\text{в}}$ , МПа
Склоровінг EC10 1260	2,52	1010
Базальторовінг	3,0	1170
Органопласт (Kevlar)	1,44	2900
Вуглеровінг	1,76	4300

Таблиця 5.  
Масові показники балонів високого тиску із силовими оболонками із різних волоконних матеріалів

Об'єм балону, л	Матеріал корпусу балону	Маса корпусу, кг	Матеріал силовій оболонки	Товщина стінки корпусу балону, мм		Товщина силовій оболонки, мм		Маса силовій оболонки, кг		Маса балону, кг		
				$P_p=35\text{МПа}$	$P_p=70\text{МПа}$	$P_p=35\text{МПа}$	$P_p=70\text{МПа}$	$P_p=35\text{МПа}$	$P_p=70\text{МПа}$	$P_p=35\text{МПа}$	$P_p=70\text{МПа}$	
30	12X18H10T	4,1	—	—	7,4	400,0	—	—	—	—	457,0	6183,0
			Сталь 30ХГСА	1,0	1,0	18,0	28,0	86,4	142,0	50,5	146,1	
			Склоровінг	1,0	1,0	12,0	27,0	18,2	43,9	22,3	48,0	
			Базальторовінг	1,0	1,0	10,0	22,0	17,9	41,6	22,0	45,7	
			Органопласт (Kevlar)	1,0	1,0	4,0	8,0	3,4	6,8	7,5	10,8	
			Вуглеровінг	1,0	1,0	2,6	5,3	2,7	5,4	6,8	9,5	

шляхом вальцювання і подальшого зварювання. Денця виготовляються із листового прокату штампуванням. В конструкції балону допускається застосування сферичних і еліптичних денць. Враховуючи те, що в герметичному корпусі має бути як мінімум два зварних шва, а також те що ємність в цілому представляє собою особливо відповідальну конструкцію зварні шви повинні виконуватись за вимогами I категорії. Тому тут необхідний 100% рентген-контроль їх якості.

Композиційна оболонка сприймає всі типи силових навантажень і щоб забезпечити необхідний експлуатаційний ресурс всієї ємності вона повинна мати необхідні запаси міцності і пружності в умовах циклічних навантажень. Її формування здійснюється шляхом намотки волоконних матеріалів, просочених зв'язуючою речовиною на герметичний корпус. Процес формування композиту включає в себе кілька стадій.

На першій стадії виконується підмотування циліндричної частини корпусу балону. Ця операція обумовлена тим, що зварні шви тонкостінного корпусу балону мають посилення, які виступають над поверхнею циліндричної частини корпусу, що порушує щільність прилягання композиту до поверхні корпусу і може негативно вплинути на деформаційні характеристики елементів комбінованих стінок і відповідно на працездатність усього балону. Тому доцільно нівелювати нерівності корпусу підмотуванням його рядною кільцевою намоткою (рис. 4, а). Одночасно із вирівнюванням поверхні корпусу, підмотування ще й посилює циліндричну частину балону, де виникають майже в 2 рази більші робочі напруження порівняно з денцями. Друга стадія передбачає формування на корпусі балону силової оболонки типу кокон (рис. 4, б).

Останньою стадією є термічна полімеризація зв'язуючої речовини в силовій оболонці.

Таблиця 6.

Показники пружності високоміцних сталей [9]

Марка сталі	Модуль пружності, Е, ГПа
Скловорінг ЕС10 1260	72
Базальторвінг	110
Органопласт (Kevlar)	120
Вуглеровінг	235
08Х18Н10	196
08Х18Н10Т	196
12Х18Н9Т	195
12Х18Н10Т	198

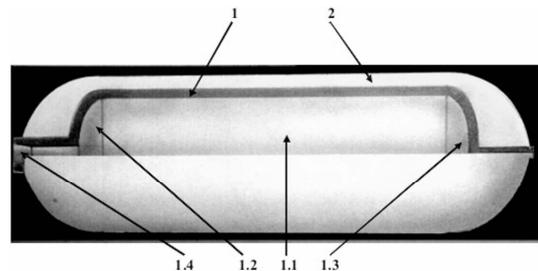


Рис. 3. Конструкція легкої зварної комбінованої ємності для акумулювання, зберігання і використання водню:

- 1 – легкий, тонкостінний, зварний корпус;  
1.1 – обичайка; 1.2 – денце з отвором під горловину;  
1.3 – глухе денце; 1.4 – горловина; 2 – силова оболонка

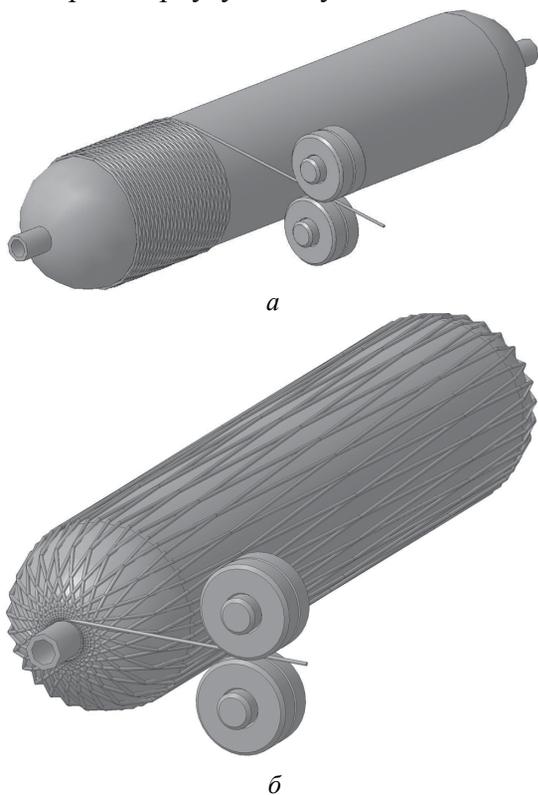
Таблиця 7.

Параметри зв'язуючого епоксидного КДА-ХІ ТУ У 24.6-0030314547-002-2004

№	Параметр	Вимоги ТУ	Фактичне значення
Співвідношення компонентів: смоляна частина / ізо-МТГФА / прискорювач = 100 / 75 / 0,5			
1	Зовнішній вигляд	Однорідна рідина середньої в'язкості від світло-жовтого до світло-коричневого кольору без механічних включень і згустків	
2	Умовна в'язкість по віскозиметру ВЗ-246 (діаметр сопла 6 мм) при 25±2°C, мін, в межах	0,5–2,0	0,1
3	Час гелеутворення в масі 2 гр, с, в межах при 180±2°C при 160±2°C	50–105 80–120	94
Механічні властивості при стандартному режимі затвердіння			
4	Межа міцності при вигині, МПа	90–110	
5	Межа міцності при розтягуванні, МПа	75–80	
6	Ударна в'язкість, кДж/мм <sup>2</sup>	5,0–10,0	
7	Відносне подовження, %	5,5–8,0	

З урахуванням результатів досліджень розроблено конструкцію універсальної установки для зварювання корпусів і формування на їх поверхні силової оболонки, яка передбачає можливість її переналаштування та швидкого переграмування:

- для зварювання штуцера і псевдоштуцера з денцями;
- для зварювання поздовжнього шва обичайки; – для зварювання донець з обичайкою;
- для формування силової оболонки на поверхні корпусу балону.



**Рис. 4.** Етапи формування комбінованої підсилюючої оболонки на тонкостінному зварному корпусі: а) підмотування циліндричної частини корпусу рядною намоткою; б) формування силової оболонки типу кокон

## Висновки

1. В сучасних умовах водень вважається перспективним енергоносієм на майбутні десятиліття завдяки його екологічній чистоті та практично невичерпним ресурсам.

2. Для зберігання і використання водню в автомобільному малогабаритному транспорті потрібні ємкі і легкі балони, які доцільно виготовляти у вигляді комбінованих ємностей із

тонким зварним герметичним корпусом, посиленим оболонкою із волоконних матеріалів, яка сприймає навантаження і забезпечує працездатність всієї ємності.

3. За результатами досліджень розроблено технологію зварювання тонкостінних герметичних корпусів балонів; техніку формування на їх поверхні силової оболонки та універсальну установку з програмним керуванням для реалізації вказаних технологій.

4. Перспективою для подальших досліджень є розробка конструкції балонів високого тиску з алюмінієвим та пластиком, а також спіральнотшовними сталевими корпусами, посиленими композитними матеріалами на основі комбінації неметалевих волоконних матеріалів та тонких високоміцних дротів.

## REFERENCES

### [СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ]

1. Савицький М.М., Мухновская И.Г., Попович В.В. Механические свойства сварных соединений стали 03X11H10M2T. Автоматическая сварка. 1999. №8. С. 18-20.
2. Длительная и циклическая прочность сварных соединений стали 03X11H10M2T в водороде / М.М. Савицький, В.В. Попович, А.Н. Романив и др. Автоматическая сварка. 1994. № 5-6. С. 51-52.
3. Шевцов А.И., Землянський М.Г., Вербицький В.В. Воднева енергетика. Перспективи України//<http://old.niss.gov.ua/Monitor/April/3.htm/> С. 1-8.
4. Тарасов Б.П., Лотоцький М.В. Краткий анализ современного состояния и тенденций развития работ в области водородной энергетики и технологий. Российский химический журнал. 2006. т. 1, №6. 14 с.
5. Патон Б.Е., Савицький М.М., Кузьменко Г.В. Перспективы применения высокопрочных среднелегированных сталей в сварных баллонах высокого давления для автотранспорта. Автоматическая сварка. 1994. №3. С. 4 – 7.
6. Мандрик О.М., Савицький О.М., Артим В.І. Аналіз методів зміцнення замкнутих ємностей для транспортування стиснутого природного газу. Міжвузівський збірник “Наукові нотатки”. 2013. Вип. 42. С. 176 – 186.
7. Определение параметров облегченных стальных баллонов для грузовой системы CNG-газовозов / М.М. Савицький, А.М. Савицький, В.А. Супруненко. и др. Вісник НУК імені адмірала Макарова. 2013. №1. С. 4 – 14.
8. Вплив активуючих флюсів на якість зварних з’єднань сферичних балонів / М.М. Савицький, А.М. Савицький, В.Н. Ващенко та ін. Проблеми ресурсу і безпеки експлуатації конструкцій, споруд та машин: Зб. наук. ст. Ін-т електрозварювання ім. Є.О. Патона НАН України, Київ: Інститут електрозварювання ім. Є.О. Патона НАН України, 2015. С. 649 – 654.
9. Заміна міцнісних властивостей водневих балонів на енергоблоках електростанцій за тривалої експлуатації./Балицький О.І., Семерак М.М., Балицько В.О. та

*інші// Збірник наукових праць ЛДУ БЖА. Пожежна безпека. 2013. №23. С. 23 – 28.*

10. Савицький М.М., Савицький О.М. Аналіз та вибір вітчизняних складових для високоміцного композиту і розробка композитного матеріалу. *Фундаментальні аспекти відновлювально-водневої енергетики і паливно-комірчаних технологій. Тези доповідей. Київ – 2016. С. 29.*

11. Сорокин В.Г. *Марочник сталей и сплавов. М.: Машиностроение, 1989. 640 с.*

12. Зиновьев Б.Е. *Теплофизические свойства металлов при высоких температурах. М.: Металлургия, 1989. 384 с.*

13. Рыкалин Н.Н. *Тепловые процессы при сварке плавлением/ Н.Н. Рыкалин, А.И. Пугин – Профиздат, 1959. – 96 с.*

## FEATURES OF THE DESIGN AND TECHNOLOGY OF MANUFACTURING OF HIGH-PRESSURE VESSELS FOR HYDROGEN STORAGE

Savytsky M.M., Savytsky O.M., Vashchenko V.M., Shkrabalyuk Yu. M.

The problematic issue of hydrogen energy is the creation of an economical and reliable system for hydrogen storage and transport. Especially for cars, as the most likely and mass consumer of hydrogen. This problem can be solved by combining high-pressure cylinders. Structurally, they are a thin metal enclosure reinforced with a sheath. The main requirement for the hull is tightness, and the working load must be perceived by the power shell, ensuring the operability of the structure throughout its life. Therefore, the aim of the work was to develop the design, technology and equipment for manufacturing lightweight high-pressure cylinders. The research method is a statistical analysis of the physical and mechanical properties of austenitic and high-strength alloyed steels, high-strength fibrous materials, computer 3D modeling of equipment. Lightweight high-pressure cylinders are designed for use in road transport, aviation, oil refining in the energy sector. The effectiveness of development in reducing prices compared to other samples.

## РОЗРОБЛЕННЯ РЕЖИМІВ ВИГОТОВЛЕННЯ АНОДУ ТА ЕЛЕКТРОЛІТУ КЕРАМІЧНОЇ ПАЛИВНОЇ КОМІРКИ МЕТОДОМ СТІЧКОВОГО ЛИТТЯ

Полішко І.О.<sup>(1)</sup>, Бродніковський Є.М.<sup>(1)</sup>, Іванченко С.Е.<sup>(1)</sup>, Лисуненко Н.О.<sup>(1)</sup>, Бродніковський Д.М.<sup>(1)</sup>, Бродніковська І.В.<sup>(1)</sup>, Барановський Д.І.<sup>(1)</sup>, Бричевський М.М.<sup>(1)</sup>, Васильєв О.Д.<sup>(1)</sup>, Рагуля А.В.<sup>(1)</sup>, Білоус А.Г.<sup>(2)</sup>, В'юнов О.І.<sup>(2)</sup>, Янчевський О. З.<sup>(2)</sup>, Коваленко Л.Л.<sup>(2)</sup>, Солопан С.О.<sup>(2)</sup>

<sup>(1)</sup>Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, 03680, Київ, вул. Кржижановського 3, polishko.igor@gmail.com

<sup>(2)</sup>Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, 03680, м. Київ, пр. Палладіна, 32/34, belous@ionc.kiev.ua

### Вступ

Керамічні паливні комірки (КПК) є електрохімічними пристроями, які здійснюють пряме перетворення хімічної енергії палива (вуглеводні, водень, монооксид вуглецю тощо) та окиснювача (кисень) в електричну та теплову енергію [1-2]. Ефективність перетворення хімічної енергії палива в електричну в КПК сягає більше 60 %, а при використанні утвореного тепла, їх ККД може досягати 95 % [3]. Енергогенеруючі системи на основі КПК наразі вже довели можливість працювати безперервно протягом 7-8 років зі зниженням ефективності виготовлення електричної енергії 2–3 % на рік.

Традиційна КПК складається з щільного електроліту та поруватих електродів навколо нього (рис. 1). Зазвичай, складові КПК виготовляють з таких матеріалів: електроліт – з  $ZrO_2$  (діоксид цирконію, стабілізований у кубічній фазі), анод і катод – з  $Ni - ZrO_2$  і  $LaSrMnO_3 - ZrO_2$  композитів, відповідно.

Хоч високі експлуатаційні температури (800–900 °С) і покращують енергетичні показники електрохімічного генератора, але вони пришвидшують деградацію властивостей складових КПК і накладають жорсткі вимоги щодо вибору матеріалів і технологій виготовлення складових КПК та всієї енергогенеруючої

системи. Отже, основною тенденцією у розвитку КПК є зниження робочої температури до 600 °С із збереженням їхньої високої продуктивності, що, у свою чергу, дозволяє збільшити номенклатуру використовуваних матеріалів. Вирішення цього завдання можливе через структурну оптимізацію складових КПК та/або застосування нових матеріалів [4].

На сьогодні серед усіх застосовуваних для виготовлення плоских КПК методів стрічкове лиття вважається найперспективнішим через можливість виготовлення плівок з наперед заданими розмірами, рівномірною структурою виробу та легкістю масштабування виробництва [5-8]. Саме цей метод гарантує відносно легкий перехід від лабораторних розробок до промислового виробництва.

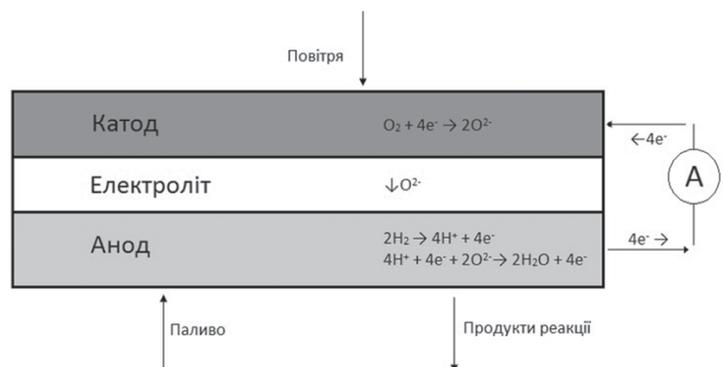


Рис. 1. Схематичне зображення плоскої керамічної паливної комірки

При виготовленні КПК методом стрічкового лиття окремо виготовляються стрічки аноду і електроліту, які потім поєднуються у напівкомірку і разом спікаються. Катодна плівка наноситься на вже спечену напівкомірку з боку електроліту методом трафаретного друку і вже повна комірка проходить повторне спікання при температурі спікання катоду.

Проблемою методу стрічкового лиття все ще залишається необхідність відпрацювати виготовлення бездефектної стрічки для кожного окремого порошку, оскільки морфологічні властивості порошку обумовлюють властивості вихідної суспензії, з якої і відливається складова комірки. Зазвичай, суспензія складається з декількох складових (полімер-зв'язка, пластифікатор, розчинник та тверда фаза – порошок, який обумовлює основні властивості і призначення стрічок), що ускладнює визначення необхідного співвідношення між ними, щоб отримати бездефектну плівку. Більше того, на якість стрічки впливають параметри самого процесу лиття, такі як швидкість лиття, умови висихання стрічки тощо.

Детальну інформацію щодо відпрацювання режимів виготовлення стрічок для керамічних паливних комірок з українського порошку діоксиду цирконію наведено в нашій попередній роботі [9]. В цій роботі, полімером зв'язки використовували полівінілбутираль (ПВБ). Проте, при роботі з цією речовиною складністю є підбір необхідного розчинника, оскільки швидкість випаровування останнього обумовлює утворення поверхневих дефектів. Ми розробили рецепт суспензії з використанням двокомпонентної системи ізопропилового спирту та бутанолу. На основі розроблених стрічок було виготовлено робочу КПК та проведено порівняльне дослідження її з комерційно доступним аналогом (того ж складу) за однакових умов випробувань. Розроблена КПК продемонструвала максимальну питому потужність на рівні  $4,2 \text{ мВт/см}^2$ , у той час як комерційна – лише  $2,8 \text{ мВт/см}^2$  [10].

На разі, для спрощення процесу приготування суспензії та, більш того, здешевлення вартості процесу виготовлення КПК, ми запропонували використовувати новий полімер-зв'язку, а саме етилцелюлозу (“Sigma-Aldrich”, США), яка, наскільки нам відомо, ще не вико-

ристовувалась при виготовленні КПК. Даний полімер є вдвічі дешевшим у порівнянні з ПВБ (за даними [www.sigmaaldrich.com](http://www.sigmaaldrich.com)), і дає можливість використовувати розчинник однокомпонентної системи з ізопропилового спирту. Ми вже відпрацювали методику виготовлення бездефектних стрічок аноду та електроліту. Наступним кроком є опрацювання спікання напівкомірок.

Відомо [11-13], що мікроструктура аноду у значній мірі впливає на загальну ефективність КПК. Основна електрохімічна реакція окиснення палива відбувається лише поблизу межі поділу анод-електроліт (~40-50 мкм). Більшість сучасних анодів є однорідними за своєю структурою. Це означає, що у випадку конфігурації КПК з анодом-носієм усієї комірки (товщина аноду зазвичай становить 1-1,5 мм), переважна частина аноду не бере участі у реакції, а лише відіграє роль підкладки.

Вдосконалення структури аноду і, як наслідок, ефективності усієї КПК є можливим через використання так званих градієнтних анодів [14, 15]. У такому аноді структура, вміст нікелю, розмір та кількість пор змінюються від межі поділу анод-електроліт у бік з'єднувача (інтерконекту).

Дана робота присвячена структурній оптимізації аноду керамічної паливної комірки та відпрацюванню режимів спікання напівкомірки “анод-електроліт”.

### Матеріали та методи дослідження

Порошки NiO (“Metals Kingdom Industry Limited”, Китай) (рис. 2а), та 8YSZ (ZrO<sub>2</sub> стабілізований 8-мол. % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (Zirconia Ukraine & Novitech, Україна) (рис. 2б) були використані як вхідні матеріали. Порошки були досліджені за допомогою просвітнього електронного мікроскопу (ПЕМ) JEOL JEM-100CX; їх розміри складали 30–150 нм та 80-90 нм для NiO та 8YSZ, відповідно.

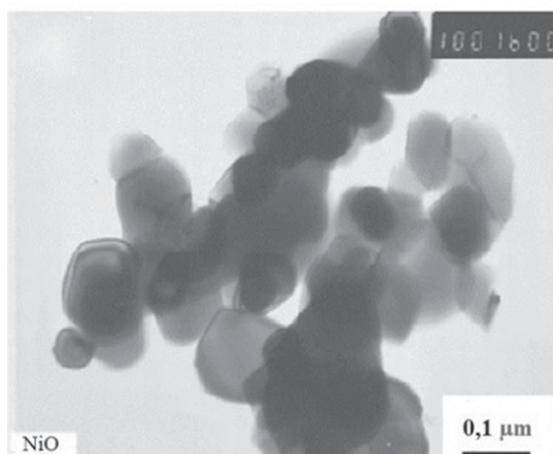
Як зазначалося вище, для приготування суспензій окрім порошку необхідним є додавання полімеру-зв'язки, який формує матрицю для утримання частинок порошку; пластифікатора, який надає стрічкам необхідної еластичності (для полегшення роботи з ними); та розчинника.

У якості пластифікатора використовували дибутилфталат; полімер – етилцелюлоза; розчинник – ізопропиловий спирт.

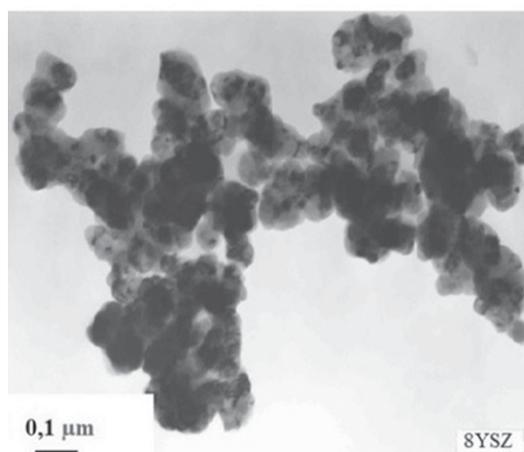
Суспензії для лиття готували у два етапи. Перший етап – приготування розчину полімеру, пластифікатора та розчинника. Змішували речовини за допомогою магнітного змішувача при температурі 50 °С, протягом 1,5 год. Наступний етап – додавання відповідного порошку з подальшим змішуванням у барабанному млині при кімнатній температурі протягом 24 год.

Підготовлені суспензії були відлиті використовуючи машини для стрічкового лиття “ТТС 1200”. Відлиті стрічки були висушені при 25 °С на повітрі. Товщина висушених стрічок складала ~30 мкм для електроліту, і ~60 мкм – для аноду.

Неспечені стрічки поєднували за допомогою вакуумної пакувальної машини “Jumbo 30” з подальшим їх ламінуванням у ізостатичному пресі “IL4008-PC”.



а)



б)

Рис. 2. ТЕМ зображення вихідних матеріалів: а) – NiO; б) – 8YSZ

Напівкомірки спікали у повітряній печі “1600 VMK” фірми Linn High Term, Німеччина. Процес спікання відбувався у два етапи: перший етап – відпалювання органічних складових (полімер-зв’язка та пластифікатор) при температурі 450 °С; другий етап – кінцеве спікання при температурі 1400 °С. Для збереження планарності напівкомірок їхнє спікання проводили з додатковим навантаженням зверху, власне, між двох підкладок.

### Результати та їх обговорення

Для відпрацювання режимів спікання спочатку виготовляли анод і електроліт окремо. Для аноду-носія було використано 10 стрічок NiO–8YSZ (у співвідношенні 60:40-мас. %), для електроліту – 10 стрічок 8YSZ. Стрічки були заламіновані і спечені за методикою, описаною вище. Товщини зразків після спікання складали ~250 та ~400 мкм для електроліту і аноду, відповідно. Як видно з рис. 3, проблем зі збереженням планарності окремо спечених плівок електроліту (рис. 3а) і аноду (рис. 3б) не виникло.

Це дає змогу припустити, що виготовлення КПК з електролітом-, або анодом-носієм без спільного спікання напівкомірок є можливим. У цьому випадку відповідні шари будуть наноситись на спечений носій методами трафаретного друку. З іншого боку, спільне спікання шарів електроліту та аноду може дозволити зменшити споживання електроенергії при виробництві КПК, що, у свою чергу, має пози-

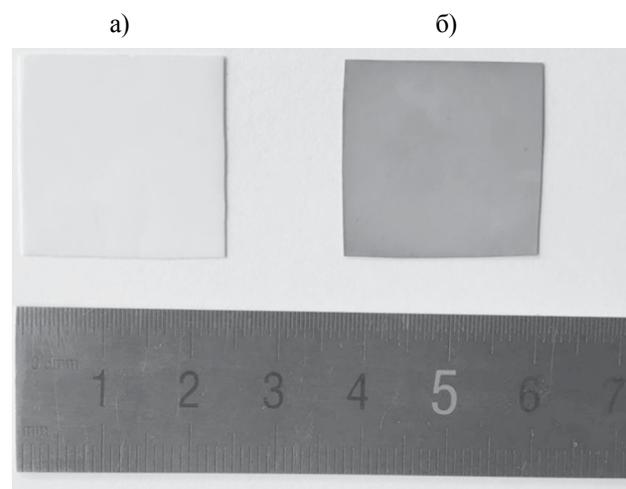


Рис. 3. Зображення спечених зразків електроліту (а) та аноду (б)

тивно вплинути на зменшення загальної вартості системи.

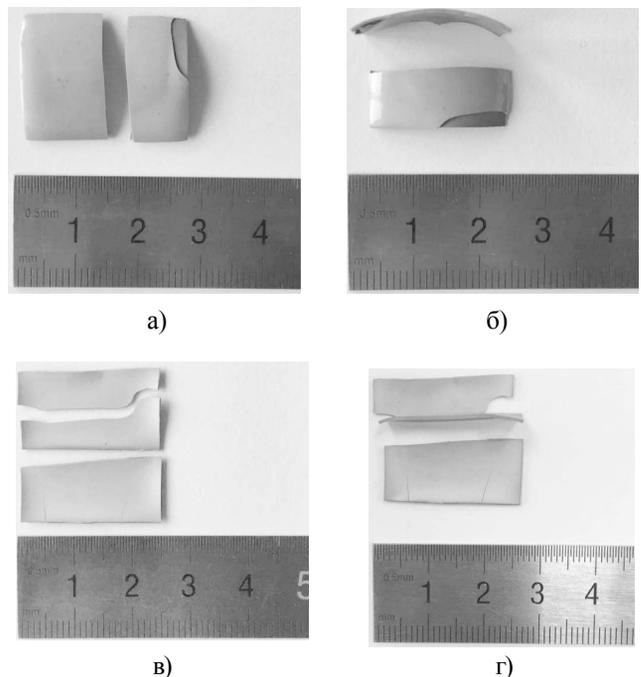
Наступним кроком було створення градієнтного аноду. Для цього були виготовлені три типи стрічок. В якості струмознімаючого шару було обрано 3 стрічки NiO; в якості аноду-підкладки – 15 стрічок NiO-8YSZ (60:40-мас. %); в якості анодного функціонального шару (АФШ) – 3 стрічки NiO-8YSZ (40:60-мас. %). Між собою стрічки були поєднані за методикою, описаною у попередньому розділі з подальшим ламінуванням 2 стрічок електроліту 8YSZ зі сторони АФШ. Спінання проводили за однаковими режимами, що і для окремих шарів аноду та електроліту. Втім, як видно з рисунків 4а і 4б, внаслідок процесів спікання напівкомірок відбулось порушення їхньої планарності з можливим розшаруванням електроліту від аноду. При спіканні окремих шарів аноду та електроліту проблем не виникало, що у свою чергу може свідчити про правильно підібраний режим відпалу органічних зв'язок. Порушення планарності при спільному спіканні усіх шарів може бути пояснено різницею усадки між ними. Схожі результати були знайдені і в літературі [13]. У нашому випадку після вигорання полімеру зв'язки, стрічки залишається поруватими, втім, які ущільнюються у процесі спікання. Отже, на швидкість усадки впливає не лише матеріал (нікель чи цирконій, або їх суміш), але і розмір та морфологія цієї залишкової поруватості. Це у свою чергу потребує знаходження правильних режимів спільного спікання напівкомірки з градієнтним анодом.

Було зроблено припущення щодо зменшення швидкості нагрівання у процесі спікання. У попередніх дослідях ми використовували швидкість нагрівання 200 °С/год. При спробі зменшити швидкість до 100 °С/год вдалось в значній мірі уникнути порушення планарності спечених напівкомірок (рис. 4в, 4г). Проте, руйнування все ж також відбулось. Зменшення швидкості до 50 °С/год не виправдало сподівань (не спостерігалось різниці з попереднім дослідом), що, у свою чергу, спонукало до подальшого пошуку щодо вирішення цієї проблеми.

У літературі були знайдені дані щодо регулювання рівня усадки як через додавання пороутворювачів [3], так і через попередній відпалювання вихідних матеріалів [16].

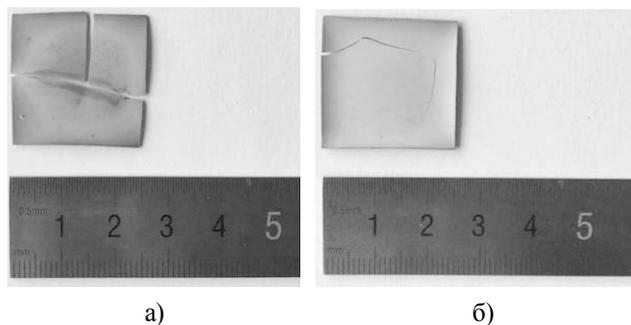
Як вже згадувалось вище, у випадку стрічкового лиття органічні зв'язуючі (полімер та пластифікатор) можливо розцінювати також і як пороутворювачі, які у процесі спікання видаляються. Отже, було зроблено припущення стосовно регулювання вмісту вихідного порошку та полімеру зв'язки у суспензії електроліту, що, у свою чергу, мало б зменшити його усадку. Важливо пам'ятати, що електроліт КПК має бути максимально щільним і газонепроникним.

Два типи суспензій електроліту з різним вмістом порошку та полімеру були приготовлені: тип 1 – 20 г порошку 8YSZ + 4 г полімеру; тип 2 – 30 г порошку 8YSZ + 6 г полімеру. Традиційна суспензія для електролітної стрічки, яка використовувалась у попередніх дослідях, вміщувала 30 г порошку і 4 г полімеру. Суспензії були відлиті та висушені за методикою, що і в попередніх дослідях. По 2 стрічки з кожного типу суспензій були нанесені на градієнтні аноди з боку АФШ. Швидкість нагрівання при спіканні складала 100 °С/год. З рис. 5 видно, що зміна складу суспензії електроліту дещо вплинула на планарність спечених напівкомірок. Імовірно, це сталось через зміну швидкості усаджування електроліту. У випадку використання електроліту з суспензії типу 1 (рис. 5а)



**Рис. 4.** Зображення напівкомірок спечених при температурі 1400 °С з різною швидкістю нагрівання: а, б – 200 °С/год; в, г – 100 °С/год.

напівкомірка зруйнувалась. Більше того, електрод був нещільним і пропускав рідину. Електрод з суспензії типу 2 (рис. 5б) не пропускав тої рідини. Напівкомірка з його використанням хоч і була зруйнована – вона все ж зберегла



**Рис. 5.** Зображення спечених напівкомірок з електролітами виготовленими з різних типів суспензій: а – тип 1; б – тип 2

свою планарність. Імовірно, руйнування відбулось через недостатню міцність самого аноду. Вирішення цієї проблеми є можливим через певне збільшення товщини анодної плівки, що планується перевірити у наступній роботі.

### Висновки

1. Відпрацьовано методику виготовлення аноду-носія та електроліту-носія методом стрічкового лиття. В роботі використовувався дешевший полімер-зв'язка – етилцелюлоза, що має позитивно вплинути на зниження загальної вартості КПК.

2. Розроблено градієнтний анод, який фактично є тришаровим: струмо знімаючий шар з нікелю, анод-підкладка з NiO-8YSZ (60:40-мас. %), анодний функціональний шар з NiO-8YSZ (40:60-мас. %). Використання структурно оптимізованого аноду має позитивно вплинути на ефективність та структурну стабільність усієї комірки.

3. Сформульовано рекомендації щодо спільного спікання напівкомірок (анод та електрод), виготовлених методом стрічкового лиття. Очікується, що уникнути порушення планарності спечених напівкомірок вдасться через зменшення швидкості нагрівання при спіканні та регулювання вмісту складових суспензії електроліту.

### REFERENCES

#### [СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ]

1. Singhal S. C., K. Kendall. *High-temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications*. Oxford, U. K.: Elsevier; 2003: 406 p.
2. Shaikh S., Muchtar A., Somalu M. *A review on the selection of anode materials for solid oxide fuel cells*. *Renewable Sustainable Energy Reviews*; 2015; 51: 1-8.
3. Shri Prakash B., Senthil Kumar S., Aruna S. T. *Properties and development of Ni/YSZ as an anode material in solid oxide fuel cell: A review*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*; 2014; 36: 149-179.
4. Vasylyev O., M. Brychevskiyi, Y. Brodnikovskiyi. *The structural optimization of ceramic fuel cells*. *Universal Journal of Chemistry*; 2016; 4(2): 31-54.
5. Zhenrong W., Jiqin Q., Jiadi C. and et al. *Multilayer tape-casting method for anode-supported planar SOFCs*. *Fuel Cells Bulletin*; 2007; 8: 12-15.
6. Hwan M., Sun D. K., Sang H. H. and et al. *Development of IT-SOFC unit cells with anode-supported thin electrolytes via tape casting and co-firing*. *International Journal of Hydrogen Energy*; 2008; 36 (6): 1758-1768.
7. Chao J., Yachun M., Naiqing Z. and et al. *Fabrication and characterization of Ni-ScZ gradient anodes/SSZ electrolyte for anode-supported SOFCs by tape casting and co-sintering technique*. *International Journal of Hydrogen Energy*; 2015; 40 (26): 8433-8441.
8. Lifang N., Quan S., Ze L. and et al. *Graded porous solid oxide fuel cells fabricated by multilayer tape casting and co-firing progress*. *International Journal of Hydrogen Energy*; 2015; 40 (46): 16503-16508.
9. Іванченко С.Е., Полішко І.О., Барановський Д.І. та ін. *Створення плівок анода та електроліту для водневих паливних комірок методом плівкового лиття. Сучасні проблеми фізического матеріалознавства. Вып. 26: Труды Института пробл. Материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины. Серия "Физико-химические основы технологии порошковых материалов". Редкол.: Скороход В.В. (отв. Ред.) и др. – Киев; 2017: 183-191.*
10. Vasylyev O., Brodnikovskiyi Y., Brychevskiyi M. and et al. *From Powder to Power: Ukrainian Way*. *SF Journal of Material and Chemical Engineering*; 2018; 1(1): 1-12.
11. Wilson J.R., Barnett S. *Solid oxide fuel cell Ni-YSZ anodes: effect of composition on microstructure and performance*. *Electrochemical Solid-State Lett*; 2008; 10 (11): 181-185.
12. Sarikaya A., Petrovsky V., Dogan F. *Effect of anode microstructure on the enhanced performance of solid oxide fuel cells*. *International Journal of Hydrogen Energy*; 2012; 37: 11370-11377.
13. Sarikaya A., Petrovsky V., Dogan F. *Development of the anode pore structure and its effects on the performance of solid oxide fuel cells*. *International Journal of Hydrogen Energy*; 2013; 38: 10081-10091.
14. Wang Z., Zhang N., Qiao J. and et al. *Improved SOFC performance with continuously graded anode functional layer*. *Electrochemical Commun*; 2009; 11 (6): 1120-1123.
15. Matsushima T., Himeko O., Hirai T. *Effect of sinterability of YSZ powder and NiO content on characteristics of Ni-YSZ cermets*. *Solid State Ionics*; 1998; 111: 315-321.

## THE DEVELOPMENT OF MANUFACTURING ROUTES FOR SOFC ANODE AND ELECTROLYTE VIA TAPE-CASTING METHOD

Polishko I.O., Brodnikovskiy Y.M., Ivanchenko S.E., Lysunenko N.O., Brodnikovskiy D.M.,  
Brodnikovska I.V., Baranovskiy D.I. Brychevskiy M.M., Vasylyev O.D., Ragulya A.V.,  
Belous A.G., V'yunov O.I., Yanchevskiy O.Z., Kovalenko L.L., Solopan S.O.

The tape-casting technique is recognized as one of the most perspective techniques for mass-production of solid oxide fuel cells (SOFCs). In order to reduce the cost of SOFC manufacturing process the ethyl cellulose was proposed as a binder for preparation of tape-casting slurries. Using the ethyl cellulose, the anode-support and the electrolyte-supports have been successfully produced with tape-casting technique and subsequent sintering.

The structure optimization of anode via creating its gradient structure was carried out. The sintering modes for co-sintering of anode and electrolyte layers was developed.

It is expected that delamination- and warping-free half-cells might be achieved via optimizing electrolyte slurries composition and heating rate at sintering.

# БАГАТОШАРОВІ СТРУКТУРИ НА ОСНОВІ ТОНКИХ ПЛІВОК ДЛЯ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОЇ (600 °С) ПАЛИВНОЇ КОМІРКИ

Білоус А.Г.<sup>(1)</sup>, В'юнов О.І.<sup>(1)</sup>, Янчевський О.З.<sup>(1)</sup>, Коваленко Л.Л.<sup>(1)</sup>, Солопан С.О.<sup>(1)</sup>,  
Васильєв О.Д.<sup>(2)</sup>, Рагуля А.В.<sup>(2)</sup>, Бродніковський Є.М.<sup>(2)</sup>, Полішко І.О.<sup>(2)</sup>, Іванченко С.Е.<sup>(2)</sup>,  
Бродніковський Д.М.<sup>(2)</sup>, Лисуненко Н.О.<sup>(2)</sup>, Бродніковська І.В.<sup>(2)</sup>, Барановський Д.І.<sup>(2)</sup>

<sup>(1)</sup> Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України,  
03680, м. Київ, пр. Палладіна, 32/34, <belous@ionc.kiev.ua>

<sup>(2)</sup> Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України,  
03680, Київ, вул. Кржижановського, 3, <bregor@ukr.net>

## Вступ

Створення надійної зі сприйнятливою ціною твердо-оксидної (керамічної) паливної комірки для генерування електричної енергії є чи не найпершочерговішим завданням сучасного матеріалознавства. Керамічні паливні комірки (КПК), які працюють при 1000 °С, вже відомі і досить широко використовуються у Світі. Втім, їх недолік – дорогі комплектуючі та складність у виготовленні. Сьогодні багато уваги приділяється пониженню робочої температури керамічної паливної комірки до 600 °С. Це значно розширить номенклатуру матеріалів для виготовлення енергетичної системи (з'єднувачів комірок у батареї (інтерконнектів), знімачів електричного струму, патрубків подачі та відведення газів тощо). Разом з тим, ведеться і активний пошук нових матеріалів складових керамічної паливної комірки та вдосконалення існуючих [1-4]. Якщо проаналізувати дані щодо електричного опору електродів та електроліту, то видно, що основний вклад у загальний опір вносить електроліт. Тому підвищення йонної провідності електроліту є однією з основних завдань при розробленні матеріалів паливної комірки. З літератури відомо, що для роботи високо-температурної КПК використовується електроліт з провідністю  $10^{-2}$  См/см. При створенні низько-температурної (600 °С) КПК у першу чергу необхідно забезпечити саме цей же рівень провідності електроліту.

Оксид цирконію, стабілізований у кубічній структурі флюориту, характеризується високою провідністю по кисню [5, 6]. Такий  $ZrO_2$  можна отримати при збільшенні середнього радіусу катіона шляхом заміщення іонів  $Zr^{4+}$  іонами більшого радіусу або утворенням вакансій у кисневій підгратці. Для стабілізації кубічної фази оксиду цирконію часто використовують ітрій  $Y^{3+}$ , в цьому випадку спостерігається одночасне збільшення середнього радіусу катіона і утворення вакансій в підгратці кисню. У системі  $ZrO_2 - Y_2O_3$  зі збільшенням концентрації  $Y_2O_3$  відбувається перехід від моноклінної до тетрагональної, а потім, при 8-мол. %  $Y_2O_3$  і до кубічної структури. Проте, оксид цирконію, стабілізований ітрієм, має високу температуру спікання ( $\geq 1600$  °С) і низьку стабільність у вологій атмосфері [7]. Оксид цирконію, стабілізований оксидом скандію, характеризується найвищою йонною провідністю серед твердих електролітів на основі  $ZrO_2$  [8]. При цьому стабілізація відбувається переважно внаслідок утворення вакансій в кисневій підгратці, оскільки йонні радіуси цирконію та скандію близькі і збільшення середнього радіусу катіона практично відсутнє. Останнє послаблює стабільність кубічної фази при підвищенні температури, що супроводжується фазовим переходом в області 600-640 °С з утворенням ромбодричної фази  $Sc_2Zr_7O_{17}$  ( $r-ZrO_2$ ) [9]. Утворенню стабільної фази кубічного  $ZrO_2$  сприяє також вве-

дення  $\text{CeO}_2$  як третього компонента в системах  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  и  $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$  [10]. Тому в якості твердого електроліту перспективно використовувати цирконієву матрицю  $\text{ZrO}_2$ , стабілізовану складними оксидами скандію (III) і церію (IV), яка характеризується високою провідністю по кисню [11].

Для практичного використання стабілізованого діоксиду цирконію в низькотемпературній (600 °C) паливній комірниці важливо створювати як високопровідні керамічні, так і плівкові матеріали керованої товщини, зокрема, товсті (>5 мкм) плівки. Найдоступнішим і найдешевшим методом для їх масового виробництва є стрічкове лиття (tape casting). Перевагами цього методу є мінімальна кількість стадій виготовлення товстих плівок зі збереженням хімічного складу, здатність отримати плівки різної товщини, а головне – легкість перенесення технологічних параметрів виготовлення товстих плівок з лабораторних до промислових умов. Завдячуючи цьому методу можна, за максимально наближених до промислових умов, одержати багат шарову низькотемпературну КПК, яка незалежно від свого розміру буде забезпечувати однакові питомі показники потужності електричної енергії, яка буде вироблятися. Більш того, застосовуючи метод стрічкового лиття, можна виготовляти багат шарову твердо-оксидну низькотемпературну паливну комірку каскадного типу, завдячуючи чому можна підвищити електрохімічні параметри енергетичної системи у мініатюрній її конструкції. Втім, на сьогодні залишаються певні складнощі щодо виготовлення товстих плівок електроліту різної товщини. Також не дослідженими є ще властивості багат шарової системи, яка складається з товстих плівок аноду та електроліту. Не до кінця з'ясованими є ще і питання дифузії хімічних елементів з однієї плівки у іншу під час високотемпературного відпалу.

Метою даної роботи було: розроблення методу виготовлення товстих плівок стабілізованого діоксиду цирконію різної товщини та порівняльний аналіз їх електрофізичних властивостей; розроблення технології одержання та вивчення хімічної стабільності багат шарових структур на основі товстих плівок; на основі одержаної багат шарової системи виготовлен-

ня низькотемпературної (600 °C) паливної комірниці та її випробування.

### Дослідна частина

Синтез обраних на основі попередніх даних складів нанопорошків двох систем:  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  та  $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$  осаджували з водних розчинів. За вихідні реагенти використовували  $\text{ZrCl}_4$ ,  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  і  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Встановлено, що при використанні послідовного осадження за оптимальних значень рН, формуються слабкоагломеровані нанопорошки ( $K_{\text{фільтр}} = (0.8 \div 1.5) \cdot 10^{-5}$  см/с), які легко фільтруються, на відміну від осадів такого ж складу, які отримуються методом сумісного осадження ( $K_{\text{фільтр}} = (2 \div 5) \cdot 10^{-7}$  см/с).

З одержаних слабкоагломерованих нанопорошків виготовляли керамічні зразки, а також товсті плівки методом стрічкового лиття, використовуючи обладнання для нанесення плівок Film Applicator and Drying Time Recorder, Coatmaster 510 (Erichsen, Germany). Зразки спікали при температурах 1390–1400 °C/10–12 год у високотемпературній печі KSL1700X, що дозволило отримати щільну (5,45–5,67 г/см<sup>3</sup>) кераміку та плівки з однофазною c- $\text{ZrO}_2$  структурою. Зразки досліджували методом X-променевого аналізу на дифрактометрі ДРОН-3М (Cu K $\alpha$ -випромінювання, Ni фільтр). За зовнішні стандарти використовували сертифікований  $\text{SiO}_2$  (стандарт 2) і  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (стандарт інтенсивності). Для розшифрування даних використовували базу JCPDS. Мікроструктуру керамічних і плівкових зразків досліджували на растровому електронному мікроскопі (PEM) Jeol JSM 6510 з системою хімічного аналізу EDX JED-2300 JEOL (Японія). Для визначення загальної провідності зразків стабілізованого оксиду цирконію дослідження проводили в інтервалі частот 1 Гц – 32 МГц з використанням 1260 Frequency Response Analyzer і 1296 Dielectric Interface (Solartron). Вимірювання проводили в діапазоні температур 300-700 °C у атмосфері сухого повітря в двоелектродній комірниці (DataLine). Дані аналізували за допомогою програмного забезпечення “Zview” (Solartron).

В Інституті проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України виготовили КПК методом стрічкового лиття та провели дослідження їхніх електрофізичних властивос-

тей. В рамках роботи розроблено склад суспензій (полівінілбутираль, дібутилфталат, ізопропіловий спирт та анодний або електролітний порошок) для виготовлення бездефектних тонких плівок аноду та електроліту [12,13]. Дослідження електричних властивостей КПК проводили на універсальному випробувальному стенді “Scribner Teledyne Medusa RD 890CL” (USA) з використанням модельного палива 5-об. %  $H_2 - Ag$  і повітря, як окисника, які подавались на анод і катод, відповідно. Робоча температура досліду становила  $800\text{ }^\circ\text{C}$ .

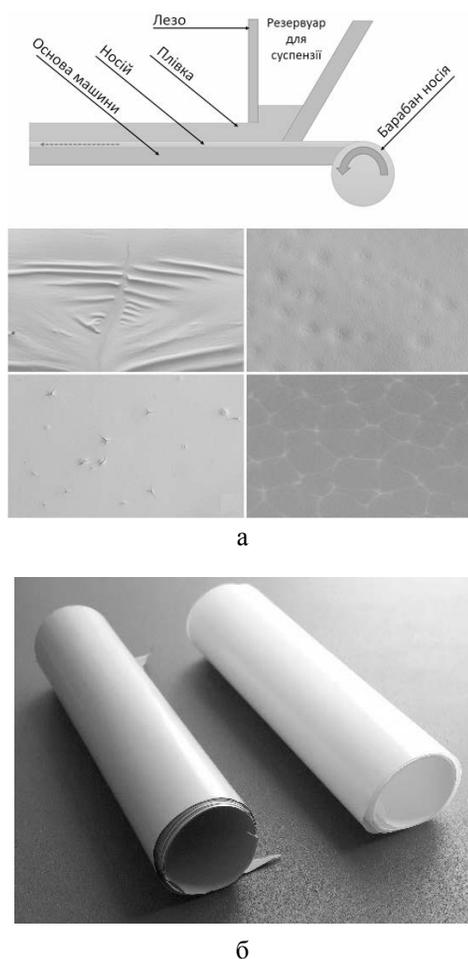
### Результати та їх обговорення

Для одержання матеріалу електроліту використовували товсті плівки систем  $ZrO_2 - Y_2O_3$  та  $ZrO_2 - Sc_2O_3 - CeO_2$ , які виготовляли методом стрічкового лиття (tape casting). В основі даного методу лежить формування товстої плівки за допомогою так званого ножа, який одночасно служить і резервуаром для керамічної суспензії (рис. 1а). При нанесенні плівок готували суспензію, яка містила синтезовані наночастинки та рідку органічну фазу. Додатково досліджували стабільність суспензій “оксидний порошок – рідка фаза” та дефекти в одержаних товстих плівках в залежності від співвідношення неорганічних та органічних складових (рис. 1а). Плівку наносили на полімерну основу, з якої товсті плівки відокремлювали після випаровування розчинника. Окремі плівки аноду та електроліту поєднували у напів-комірку за допомогою ламінування (рис. 1б). Процес спікання товстих плівок проводили в повітряній атмосфері з нагріванням до  $1400\text{ }^\circ\text{C}$ .

Одержані товсті плівки стабілізованого діоксиду цирконію мають щільну будову і є рівномірними вздовж поверхні (рис. 1б). Отримано газонепроникні товсті плівки різної товщини, а саме – 160, 260, 430 мкм. Встановлено, що оптимальна температура спікання знаходиться при температурах, нижчих за  $1400\text{ }^\circ\text{C}$ . Для товстих плівок системи  $ZrO_2 - Sc_2O_3 - CeO_2$  температура спікання  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  призводить до початку процесу плавлення зерен, в той час як для товстих плівок системи  $ZrO_2 - Y_2O_3$  – тільки до початку процесу видимого припікання зерен. Тому плівки системи  $ZrO_2 - Sc_2O_3 - CeO_2$  спікаються при нижчій температурі, ніж

плівки системи  $ZrO_2 - Y_2O_3$ . За даними EDX аналізу, відхилень товстих плівок як  $ZrO_2 - Y_2O_3$ , так і  $ZrO_2 - Sc_2O_3 - CeO_2$  від стехіометричного складу не виявлено.

Щодо електричного опору зразків товстих плівок  $ZrO_2 - Y_2O_3$  та  $ZrO_2 - Sc_2O_3 - CeO_2$  у діапазоні температур  $300 - 700\text{ }^\circ\text{C}$  встановлено, що комплексний імпеданс представляється одним напівколом, який знаходиться у височастотній області; при низьких частотах блокуючий ефект платинових електродів є відсутнім. Встановлено також, що товсті плівки мають провідність, яка підвищується з ростом температури. Температурні залежності провідності товстих плівок  $ZrO_2 - Y_2O_3$  та  $ZrO_2 - Sc_2O_3 - CeO_2$  зображені на рис. 2. Електрофізичні властивості товстих плівок  $ZrO_2 - Y_2O_3$  і  $ZrO_2 - Sc_2O_3 - CeO_2$  різної товщини у порівнянні з ке-



**Рис. 1.** а – схема одержання товстих плівок методом стрічкового лиття і вигляд їхніх поверхонь та характерні дефекти товстих плівок в залежності від співвідношення неорганічних та органічних складових суспензій; б – стрічки товстих плівок аноду та електроліту

рамічними зразками однакових складів наведені у таблиці 1.

Отримані товсті плівки  $ZrO_2$ - $Sc_2O_3$ - $CeO_2$  на відміну від плівок  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  мають високу провідність; при цьому електронна провідність на 4 порядки нижча, порівняно з провідністю по кисню.

Багатошарову систему, яка складається з плівкового полікристалічного пористого аноду на основі  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ - $NiO$  та твердого електроліту  $ZrO_2$ - $Sc_2O_3$ - $CeO_2$ , також отримували методом лиття суспензій, що включала органічну та неорганічну складову – слабоагломеровані нанопорошки  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ - $NiO$  (анод) та  $ZrO_2$ - $Sc_2O_3$ - $CeO_2$  (електроліт). Щоб зробити плівки

в одержаній багатошаровій системі максимально газонепроникними застосовували процес ламінування. Термообробку багатошарової системи проводили при 1100–1300 °С. Для того, щоб дослідити процеси дифузії на межі “анод-електроліт” був проведений EDX –аналіз рідних ділянок сколу багатошарової системи. На рис. 3 представлена мікрофотографія сколу спеченої багатошарової системи “анод – електроліт” та ділянки елементного EDX-аналізу. Як видно з представленого рисунку, середня товщина плівки електроліту складає близько 100 мкм, без чіткого розділу фаз електроліт-анод. Як показали дані EDX-аналізу (табл. 2), в багатошаровій системі електроліт-анод при темпе-

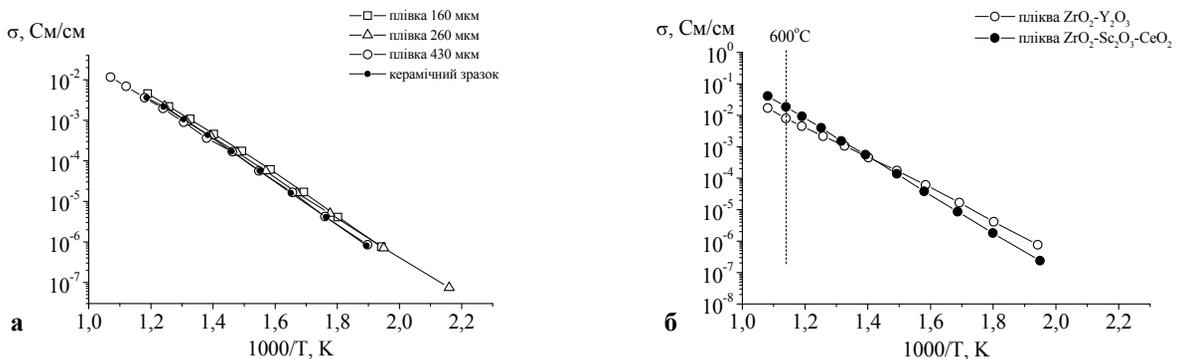


Рис. 2. Температурні залежності провідності плівок  $ZrO_2$  -  $Y_2O_3$  різної товщини у порівнянні з аналогічним керамічним зразком (а); температурні залежності провідності плівок  $ZrO_2$  -  $Y_2O_3$  і  $ZrO_2$  -  $Sc_2O_3$  -  $CeO_2$  (б)

Таблиця 1.

Електрофізичні властивості товстих плівок  $ZrO_2$  -  $Y_2O_3$  і  $ZrO_2$  -  $Sc_2O_3$  -  $CeO_2$  різної товщини у порівнянні з керамічними зразками однакових складів

Зразок/товщина	Загальна провідність при 600 °С, См/см	Енергія активації, еВ
Система $ZrO_2$ - $Y_2O_3$		
Плівка /160 мкм	$8,4 \cdot 10^{-3}$	1,04
Плівка /260 мкм	$7,1 \cdot 10^{-3}$	1,03
Плівка /430 мкм	$5,8 \cdot 10^{-3}$	1,0
Кераміка	$5,2 \cdot 10^{-3}$	0,98
Система $ZrO_2$ - $Sc_2O_3$ - $CeO_2$		
Плівка /430 мкм	$1,8 \cdot 10^{-2}$	1,21
Кераміка	$8,2 \cdot 10^{-3}$	1,16

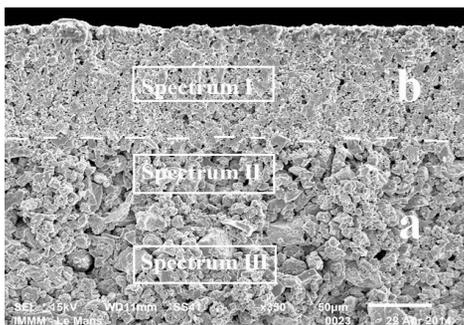


Рис. 3. Мікрофотографія сколу спеченої багатошарової системи “анод (а) – електроліт (б)” та ділянки елементного EDX-аналізу

Таблиця 2.

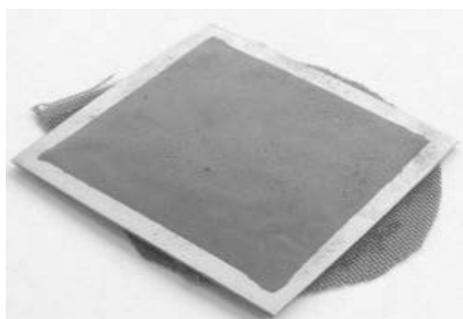
Дані EDX-аналізу системи “анод-електроліт”

Spectrum I		Spectrum II		Spectrum III	
Елемент	ат. %	Елемент	ат. %	Елемент	ат. %
O	66.26	O	56.86	O	46.86
Sc	4.44	Ni	29.43	Ni	33.01
Zr	27.18	Y	3.23	Y	3.46
Ce	2.12	Zr	18.53	Zr	16.68
Сума	100.0	Сума	100.0	Сума	100.0

ратурах термообробки 1200 °С не відбувається дифузія іонів полікристалічного анодного матеріалу в граничний прошарок товстої плівки електроліту.

Виготовлена КПК (рис. 4а) та комерційна КПК такого ж складу (електроліт  $ZrO_2-Y_2O_3$ , анод  $ZrO_2-Y_2O_3-NiO$ , катод  $LaSrMnO_3 - Y_2O_3$ ) були випробувані за допомогою стенду для вимірювання електричних властивостей паливних комірок ("Scribner Teledyne Medusa RD 890CL", США) (рис.4б) за однакових умов [14].

Випробування на продуктивність КПК проводились при 800 °С, на анод подавали модельне паливо  $Ag - 5\% H_2$  зі швидкістю 0,7 л·мін<sup>-1</sup> та повітря на катод – 0,3 л·мін<sup>-1</sup>. Результати випробувань на електричні властивості комірок представлені на рис. 5. Напруження розімкненого кола для обох КПК приблизно дорівнював ~ 0.9 В при 800 °С, що значно відрізняється від теоретичного значення, отриманого за формулою рівняння Нернста. Це можна пояснити умовами випробувань – відсутністю герметизації між паливними комірками та газовими тру-

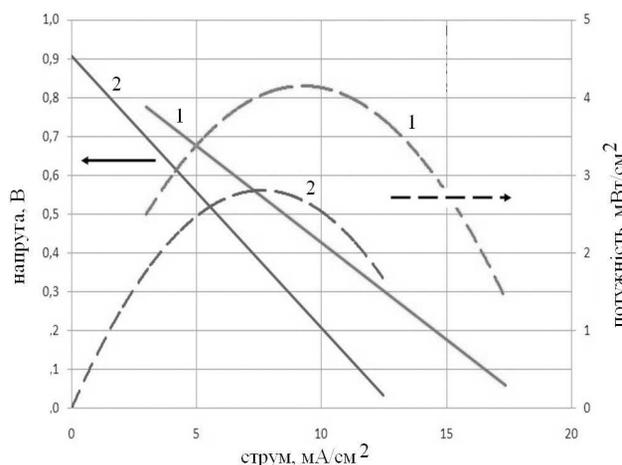


а



б

**Рис. 4.** Зображення КПК, виготовленої методом стрічкового лиття (а); фотографія універсального стенду тестування паливних комірок Scribner Teledyne Medusa RD 890CL (б)



**Рис.5.** Порівняння електричних властивостей одержаної паливної комірки (1) з комерційним аналогом (2), випробуваних в однакових умовах

бами. Для виготовлених КПК пік щільності потужності досягав 4,2 мВт / см<sup>2</sup> при 800 °С, тоді як комерційні КПК демонстрували 2,8 мВт / см<sup>2</sup> за однакових умов випробування. Вища щільність потужності виготовленої КПК може бути пов'язана з оптимізацією структури анодів. Оскільки шар нікелю забезпечує електропровідність, загальна продуктивність паливної комірки може бути збільшена зі збільшенням анодної провідності.

## Висновки

1. Виготовлено щільні товсті плівки систем  $ZrO_2-Y_2O_3$  і  $ZrO_2 - Sc_2O_3 - CeO_2$  методом стрічкового лиття (tape casting). Скандієві товсті плівки характеризуються в області температур (600-700°С) високою іонною провідністю; при цьому електронна провідність на 4 порядки нижча, порівняно з провідністю по кисню.

2. Проведено синтез та вивчено структурні особливості багатошарової системи, яка складається з товстих плівок аноду  $ZrO_2-Y_2O_3-NiO$  та щільної плівки електроліту  $ZrO_2 - Sc_2O_3 - CeO_2$ . Тільки застосовуючи комбінацію двох різних методів: лиття та ламінування з подальшою термообробкою можна одержати багатошарову систему, яка складається з механічно нероздільних товстих плівок. При оптимальній температурі завершальної термообробки (1200-1300 °С) вдається уникнути процесів дифузії катіонів в граничний прошарок плівки аноду та зміни хімічного складу плівки електроліту з часом.

3. Розроблено методику виготовлення керамічних паливних комірок методом стрічкового лиття. Проведено порівняльне дослідження електричних властивостей розробленої паливної комірки з комерційним аналогом. Виготовлена КПК має вищі характеристики ефективності роботи у порівнянні її з комерційним аналогом. Так, при живленні модельним паливним газом українська КПК продемонструвала максимальну питому потужність на рівні 4,2 мВт/см<sup>2</sup> при 800 °С, у той час як комерційна – лише 2,8 мВт/см<sup>2</sup>.

## REFERENCES

### [СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ]

1. Vasylyev O.D, Brychevskiy M.M, Brodnikovskiy Y. *The structural optimization of ceramic fuel cells. Universal Journal of Chemistry* 2016; 4(2): 31-54
2. Vasylyev O.D, Brodnikovskiy I.M, Brychevskiy M.M. and et.al. *NiO10Sc1CeSZ Anode: Structure and Mechanical Behavior. Advances in Solid Oxide Fuel Cells III: Ceramic and Engineering Science Proceedings* 2007; 28 (4): 361-376
3. Suchanek G, Ponomareva A.A, Brychevskiy M.M. and et.al. *Fractal analysis of surface topography of solid oxide fuel cell materials. Solid State Phenomena* 2013; 200: 293-298
4. Podhurska V, Vasylyv B, Ostash O and et.al. *Influence of Treatment Temperature on Microstructure and Properties of YSZ–NiO Anode Materials. Nanoscale research letters* 2016; 11(93): 1-7
5. Kawamura K., Watanabe K., Hiramatsu T. and et.al. *Electrical conductivities of CaO doped ZrO<sub>2</sub>–CeO<sub>2</sub> solid solution system. Solid State Ionics* 2001; 144: 11–18.
6. Belous A.G., Kravchuk K.V., Pashkova E.V. and et.al. *Influence of chemical composition on structural properties and electrical conductivity of Y-Ce-ZrO<sub>2</sub>. Chem. Mater* 2007; 19: 5179–5184.
7. Ran S., Winnubst L., Wiratha W. and et.al. *Sintering Behavior of 0.8 mol%-CuO-Doped 3Y-TZP Ceramics. J. Amer. Ceram. Soc* 2006; 89: 151–155.
8. Ishihara T., Matsuda H., Takita Y. *Doped LaGdO<sub>3</sub> perovskite type oxide as new oxide ionic conductor. J. Amer. Ceram. Soc* 1994; 116: 3801–3804.
9. Hirano M., Oda T., Ukai K. and et.al. *Effect of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> additives in Sc stabilized zirconia electrolyte on a stability of crystal phase and electrolyte properties. Solid State Ionics* 2003; 158: 215-223.
10. Preis W., Waldhousl J., Egger A. and et.al. *Electrical properties of bulk and grain boundaries of scandia-stabilized zirconia co-doped with yttria and ceria. Solid State Ionics* 2011; 192 (1): 148-152.
11. Янчевский О.З., Вьюнов О.И., Солопан С.А. and et.al. *Толстые пленки диоксида циркония, стабилизированного оксидами иттрия, скандия, церия и железа. Украинский химический журнал* 2015; 81(6): 71-76.
12. Створення плівки анода та електроліту для водневих паливних комірок методом плівкового лиття / Іванченко С.Е., Полішко І.О., Д.І. Барановський, Бродніковський Є.М., Васильєв О.Д., Рагуля А.В. // *Современные проблемы физического материаловедения. Вып. 26: Труды Института пробл. материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины. Серия "Физико-химические основы технологии порошковых материалов". Редкол.: Скороход В.В. (отв. Ред.) и др. – Киев; 2017. с 183-191*
13. Polishko I., Ivanchenko S., Horda R. and et.al. *Tape casted SOFC based on Ukrainian 8YSZ powder. Materials Today. Proceedings, 2018, to be published.*
14. Vasylyev O., Brodnikovskiy Y., Brychevskiy I. M and et.al. *From Powder to Power: Ukrainian Way. SF Journal of Material and Chemical Engineering* 2018; 1(1): 1-12.

## MULTILAYER STRUCTURE BASED ON THICK FILMS FOR LOW TEMPERATURE (600 °C) FUEL CELL

Belous A.G., V'yunov O.I., Yanchevskiy O.Z., Kovalenko L.L., Solopan S.O., Vasylyev O.D., Ragulya A.V., Brodnikovskiy Y.M., Polishko I.O., Ivanchenko S.E., Brodnikovskiy D.M., Lysunenko N.O., Brodnikovska I.V., Baranovskiy D.I.

Weakly agglomerated ZrO<sub>2</sub> nanopowders stabilized by complex oxides of Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i CeO<sub>2</sub> were synthesized by precipitation from aqueous solutions. Using weakly agglomerated nanopowders, thick films were prepared by tape casting on *a*-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrates. These thick films have a conductivity of 4·10<sup>-4</sup> S/cm at 600 °C and 2.4·10<sup>-3</sup> S/cm at 700 °C; an activation energy of 1.17 eV; and their electron conductivity is lower than oxygen conductivity by 4 orders of magnitude. A multilayer system consisting of films of polycrystalline porous anode and solid electrolyte was prepared. The diffusion of cations in the anode boundary layer and change in the chemical composition of the electrolyte film are not observed at optimum synthesis conditions (namely, the use of tannin, laminating, thermal shock of 500 °C/min). The developed multilayer systems can be used for the manufacture of low temperature (600 °C) fuel cells with film structure.

# СИНТЕЗ СКЛАДНИХ ОКСИДНИХ ТА МЕТАЛО-ОКСИДНИХ ВОДЕНЬПРОНИКНИХ СИСТЕМ ДЛЯ ВИКОРИСТАННЯ В ЯКОСТІ КОМПОНЕНТІВ ТВЕРДООКСИДНИХ ПАЛИВНИХ КОМІРОК

Морозов І.А., Бездорожєв О.В., Солонін Ю.М., Гетьман О.І.

Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України,  
вул. Кржижановського, 3, м. Київ-142, 03680, imorozov@i.ua

Стратегія розвитку багатьох країн передбачає у найближчі 10–30 років відмову від вугільної або атомної енергетики у зв'язку з екологічними ризиками та зменшенням вартості відновлювальної енергетики [1, 2]. Так, наприклад, виробництво електричної енергії з використанням біомаси, гідроенергетики, геотермальної, сонячної енергії та вітрових електростанцій вже може конкурувати із виробництвом на основі викопного палива навіть без додаткової фінансової підтримки.

Основна проблема розвитку відновлювальної енергетики – це акумулювання енергії [3]. Одним із способів вирішення даної проблеми є використання надлишків електроенергії для виробництва та зберігання водню, який при потребі можна використовувати в якості палива, що матиме позитивний вплив на вирішення проблем, пов'язаних з екологією, енергетичною безпекою та економічним розвитком [4]. Для одержання електроенергії з водню найбільш ефективно використовувати енергоустановки на основі паливних комірок, бурхливий розвиток яких спостерігається останнім часом [5–8]. Це обумовлено перевагами паливних комірок над традиційними джерелами генерації електроенергії, найважливішими з яких є високий коефіцієнт корисної дії (до 60–70%), що досягається за рахунок безпосереднього перетворення енергії окиснення водню в електричну енергію [5]. Паливні комірки також характеризуються низьким рівнем шуму та модульністю конструкції, що дозволяє легко та швидко збирати електро-

генеруючі установки різної потужності в межах однієї технології.

Серед відомих видів паливних комірок як перспективні можна виділити твердооксидні паливні комірки (ТОПК), які за типом електроліту можна поділити на іон- та протон-провідні. ТОПК складається з щільного керамічного електроліту, металокерамічного або керамічного пористого аноду та катоду. Кожний компонент ТОПК виконує декілька функцій і повинен відповідати певним вимогам, серед яких найбільш загальними є висока стабільність (хімічна, фазова і розмірна) у окислювальному або відновлювальному середовищі, сумісність з іншими компонентами ТОПК та висока провідність.

На даний час ТОПК з іонною провідністю вже мають комерційне застосування для стаціонарного виробництва електроенергії [6–8]. Однак значний економічний потенціал мають ТОПК з протон-провідним електролітом (П-ТОПК) завдяки їх вищій провідності при нижчих робочих температурах та відсутності розчинення палива продуктами його окиснення, що дозволяє знизити вимоги до матеріалів та зменшити швидкість їх деградації [9]. Принцип дії П-ТОПК полягає у наступному: на аноді відбувається адсорбція та іонізація молекул водню шляхом прийняття двох електронів з зовнішнього електричного кола, далі іони водню проходять через електроліт і потрапляють на катод, де вступають у реакцію з киснем, тим самим вивільняючи електрони у зовнішнє коло. В результаті цього утворюється електрич-

ний струм та вода на катоді. Рух іонів водню або кисню через щільний електроліт пояснюється градієнтом концентрації водню по різні боки електроліту.

В якості матеріалів П-ТОПК, зазвичай, використовують оксидну кераміку на основі  $\text{BaZrO}_3$  або  $\text{BaCeO}_3$  [10, 11], які мають кристалічну структуру типу перовськіту  $\text{ABO}_3$ , де  $A = \text{Ba, Sr}$ ;  $B = \text{Ce, Zr, Y, Sc, Gd}$  та ін. Умовою протонної провідності, є наявність кисневих вакансій в кристалічній ґратці, на яких відбувається дисоціація адсорбованої води на гідроксид-іон та протон. Гідроксид-іон заповнює кисневу вакансію, а протон утворює ковалентний зв'язок з киснем кристалічної ґратки. Міграція протонів відбувається у парах та стрибками до сусідніх іонів кисню, чому сприяє вібрація атомів та взаємодія з кристалічною ґраткою, що призводить до зниження енергії активації протонної провідності до 0,3–0,6 еВ (ЕА іонної провідності складає 0,8–1,1 еВ) [11].

Оскільки П-ТОПК знаходяться на стадії розвитку, то на даний момент основні зусилля направлені на покращення властивостей матеріалів паливної комірки шляхом оптимізації їх хімічного складу [12]. Так, наприклад, добавки оксидів  $\text{Zr, Nb, Ti, Ta}$  до  $\text{BaZrO}_3$  або  $\text{BaCeO}_3$  забезпечують хімічну стабільність в  $\text{CO}_2$  і  $\text{H}_2\text{O}$ , тоді як добавка 10–20 мол. % оксидів рідкісноземельних елементів збільшує протонну провідність кераміки. Проведений аналіз літературних даних свідчить, що найбільш перспективним матеріалом для виготовлення електроліту П-ТОПК є кераміка на основі  $\text{BaZrCeO}_3$  завдяки її високій хімічній стійкості та протонній провідності [13–17]. Тому нами вибрано електроліт складу  $\text{BaZr}_{0,8}\text{Ce}_{0,2-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $x = 0,05; 0,1; 0,15$  і  $0,2$ ) з різним вмістом оксиду скандію з метою дослідити його вплив на властивості кераміки. Вибір електроліту з даним хімічним складом обумовлений наступними причинами: барій є основою та забезпечує вищу хімічну стабільність та протонну провідність у порівнянні зі стронцієм [18]. Цирконій забезпечує високу хімічну стабільність електроліту в середовищі  $\text{CO}_2$  і  $\text{H}_2\text{O}$ , у свою чергу легування церієм дозволяє підвищити протонну провідність та зменшити температуру спікання електроліту [11, 12], тоді як введення добавки скандію обумовлено

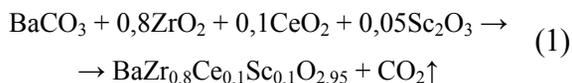
бажанням підвищити протонну провідність електроліту [19].

Відомо, що властивості аноду, електроліту та катоду паливної комірки визначаються їх хімічним, фазовим складом та мікроструктурою. У зв'язку з цим особливого значення набуває технологія їх одержання, оскільки саме на етапах синтезу та спікання оксидних порошків закладаються властивості готових виробів. Так, метод одержання порошків визначає склад, дисперсність, форму частинок порошку, що обумовлює умови їх консолідації, а це у свою чергу визначає такі важливі параметри компонентів П-ТОПК як пористість, провідність, механічна міцність [20]. Отже, метою даної роботи є синтез та дослідження властивостей складних оксидних і метало-оксидних воденьпроникних систем на основі  $\text{BaZr}_{0,8}\text{Ce}_{0,2-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}$  для використання в якості компонентів твердооксидних паливних комірок.

Для одержання порошків необхідного хімічного складу використано метод твердофазного синтезу суть якого полягає в змішуванні та подрібненні вихідних речовин з наступною твердофазною реакцією синтезу при 800–1200 °С. Основною перевагою даного методу є простота технічного оформлення, низька вартість прекурсорів та велика продуктивність. Для відпрацювання параметрів синтезу та спікання порошків електроліту вибрано перовськіт складу  $\text{BaZr}_{0,8}\text{Ce}_{0,1}\text{Sc}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ , оскільки очікується, що для перовськітів складу  $\text{BaZr}_{0,8}\text{Ce}_{0,2-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $x = 0,05; 0,15$  і  $0,2$ ) будуть спостерігатися однакові залежності щодо впливу умов синтезу та спікання на властивості одержаних матеріалів. В якості вихідних матеріалів використано карбонат барію ( $\text{BaCO}_3$ , чистота 99,5%, молярна маса 197,34 г/моль), двоокис цирконію ( $\text{ZrO}_2$ , чистота 99,0%, молярна маса 123,22 г/моль), двоокис церію ( $\text{CeO}_2$ , чистота 99,0%, молярна маса 172,11 г/моль) та оксид скандію(III) ( $\text{Sc}_2\text{O}_3$ , чистота 99,5%, молярна маса 137,91 г/моль) у вигляді порошків. Синтез порошку  $\text{BaZr}_{0,8}\text{Ce}_{0,1}\text{Sc}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$  проводили відповідно до технологічної схеми наведеної на рис. 1.

При відпалі суміші порошків відбувається твердофазна реакція взаємодії між карбонатом барію та оксидами з утворенням сполуки. В залежності від умов синтезу (температура, час)

реакція може проходити частково або повністю за хімічною реакцією (1).



Еволюція фазового складу порошків після відпалу показана на рис. 2. Рентгенофазовий аналіз свідчить, що основною фазою порошку є перовськіт  $\text{BaZrO}_3$  (ICDD картка № 01–070–3667) з розчиненими в ньому оксидами  $\text{CeO}_2$  та  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ , які утворили твердий розчин з кубічною кристалічною ґраткою (рис. 2а). На дифрактограмі також спостерігаються рефлекси, які належать орторомбічному  $\text{BaCO}_3$  (ICDD картка № 00–005–0378) внаслідок неповного проходження реакції синтезу при температурі 800 °С впродовж 2 год. Отже, утворення перовськіту починається при температурах нижче 800 °С.

Збільшення температури синтезу до 900 °С призводить до зменшення інтенсивності рефлексів фази  $\text{BaCO}_3$  та збільшення інтенсивності рефлексів основної фази на основі  $\text{BaZrO}_3$  (рис. 2б), що свідчить про більш повне проходження хімічної реакції. Як і в попередньому випадку, рефлексів фаз оксидів скандію і церію на дифрактограмі не спостерігали.

Відпал порошків при температурі 1000 °С дозволяє повністю перетворити суміш у однофазний порошок складу  $\text{BaZr}_{0,8}\text{Ce}_{0,1}\text{Sc}_{0,1}\text{O}_{3-d}$  з кубічною кристалічною структурою ( $Pm\bar{3}m$ )

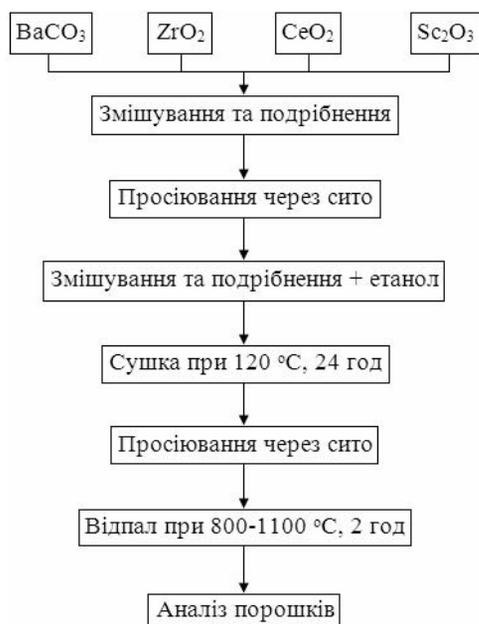


Рис. 1. Технологічна схема одержання порошку  $\text{BaZr}_{0,8}\text{Ce}_{0,1}\text{Sc}_{0,1}\text{O}_{3-d}$ .

та періодом кристалічної ґратки  $a = 4,207 \text{ \AA}$  (рис. 2в). Подальше збільшення температури відпалу до 1100 °С призводить до збільшення кристалічності частинок без зміни фазового складу порошку (рис. 2г). Слід зазначити, що зі збільшенням температури твердофазного синтезу також відбуваються процеси агрегації та агломерації частинок під дією високої температури, що у свою чергу призводить до зменшення їх питомої поверхні, а отже і реакційної здатності, в результаті чого дані порошки вимагають значно більших температур спікання [21–23]. Тому ми вважаємо, що оптимальною температурою синтезу є 1000 °С, оскільки за даних умов можливо одержати порошок необхідного фазового складу. На основі одержаних даних можна припустити, що твердофазний синтез перовськітів складу  $\text{BaZr}_{0,8}\text{Ce}_{0,2-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-d}$  ( $x = 0,05; 0,15$  і  $0,2$ ) при температурі 1000 °С впродовж 2 год також забезпечить умови для одержання порошків однофазового складу. Кристалічна структура цих порошків також буде належити кубічній сингонії та, враховуючи іонні радіуси  $\text{Ce}^{4+}$  (0,87 Å),  $\text{Ce}^{3+}$  (1,01 Å) і  $\text{Sc}^{3+}$

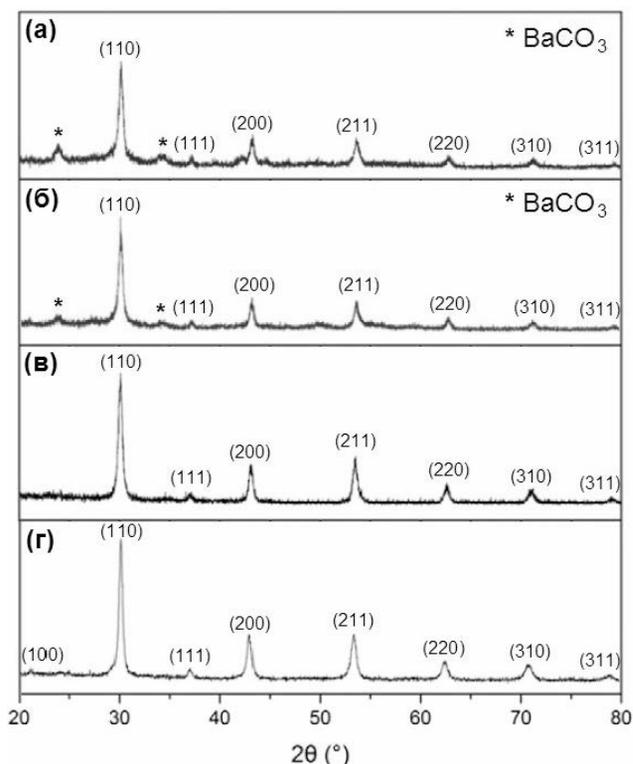


Рис. 2. Рентгеновські дифрактограми порошку  $\text{BaZr}_{0,8}\text{Ce}_{0,1}\text{Sc}_{0,1}\text{O}_{3-d}$  після відпалу на повітрі при (а) 800 °С, (б) 900 °С, (в) 1000 °С, (г) 1100 °С

(0,74 Å), параметр ґратки буде зменшуватись зі збільшенням вмісту скандію.

Аналіз морфології частинок порошку дозволив встановити, що частинки порошку та їх агрегати після твердофазного синтезу при 1000 °С, 2 год мають неправильну поліедричну форму (рис. 3), яка утворилася внаслідок руйнування великих частинок, припикання малих частинок під дією температури та при утворенні нової сполуки. Частинки порошку та їх агрегати характеризуються широким розподілом за розмірами, який знаходиться в межах 0,5–60 мкм. Розмір більшості частинок знаходиться в межах 0,5–20 мкм, тоді як розмір агрегатів складає 20–60 мкм. Слід зазначити, що в одержаному порошку практично відсутні агломерати.

Відомо, що властивості порошкових матеріалів залежать від характеристик порошку та мікроструктури, яка формується під час спікання. Тому спікання є одним з важливих технологічних процесів, оскільки воно у вирішальній мірі визначає кінцеві властивості готових виробів. У зв'язку з цим проведено відпрацювання технологічних параметрів спікання порошку  $\text{BaZr}_{0,8}\text{Ce}_{0,1}\text{Sc}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ .

Попередньо було досліджено вплив тиску одновісного пресування на густину пресовок з порошку. Для цього порошок поміщали у прес-форму діаметром 10 мм та пресували при тисках від 50 МПа до 350 МПа з кроком 50 МПа у циліндри висотою 3 мм. Результати вимірювання відносної густини пресовок в залежності від тиску пресування приведені в табл. 1. Крива ущільнення порошку має класичний вид для

подібних об'єктів [24]. Відносна густина пресовок складає 31,3% при тиску пресування 50 МПа та збільшується при подальшому збільшенні тиску пресування. При цьому спостерігається тенденція досягнення граничного значення густини в діапазоні тисків 250–350 МПа. Зрозуміло, що при збільшенні тиску пресування вище 350 МПа крива ущільнення повинна вийти на насичення, що буде вказувати на досягнення максимально можливої густини зразків. Слід зазначити, що низька ущільнюваність керамічних порошків внаслідок відсутньої пластичної деформації при пресуванні є їх характерною особливістю [24]. На основі одержаних результатів ми вважаємо, що оптимальним тиском пресування синтезованого порошку є 300 МПа.

Зразки, які були спресовані при тиску 300 МПа, спікали на повітрі у високотемпературній печі при температурах 1400–1500 °С впродовж 5 год. Швидкість нагрівання до температури спікання складала 20 °С/хв, охолодження зразків відбувалося разом із піччю. Густина зразків визначали гідростатичним зважуванням. Теоретична густина перовськіту  $\text{BaZr}_{0,8}\text{Ce}_{0,1}\text{Sc}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$  була прийнята рівною 6,154 г/см<sup>3</sup>.

Відповідно до табл. 2, спікання при температурах 1400 °С, 1450 °С та 1500 °С впродовж 5 год дозволяє одержати зразки з густиною 71%, 89% та 95% від теоретичної, відповідно. З підвищенням температури при однаковій витримці кінцева густина зразків закономірно збільшується, що пов'язано зі зниженням в'язкості оксиду та підвищення його плинності при

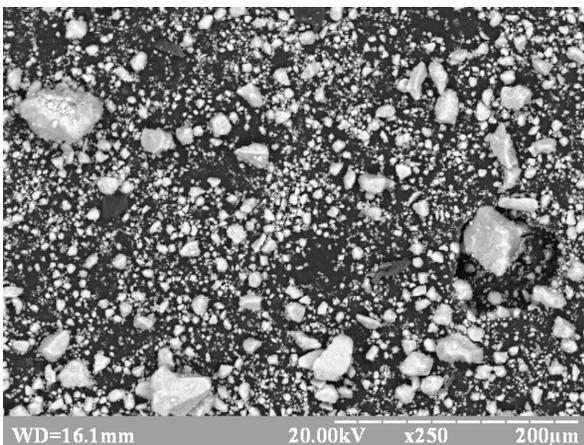


Рис. 3. Морфологія порошку  $\text{BaZr}_{0,8}\text{Ce}_{0,1}\text{Sc}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$  після відпалу на повітрі при 1000 °С, 2 год.

Таблиця 1.

Вплив тиску пресування на відносну густину пресовок  $\text{BaZr}_{0,8}\text{Ce}_{0,1}\text{Sc}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$

Тиск пресування, МПа	50	100	150	200	250	300	350
Відносна густина, %	31,3	32,8	34,1	35,2	36	36,6	37

Таблиця 2.

Відносна густина електроліту та пористість аноду після спікання

Температура спікання, °С	Відносна густина електроліту, %	Пористість аноду, %
1400	71	26
1450	89	22
1500	95	13

нагріванні. Дані результати свідчать, що одержані перовськіти можуть бути спечені при відносно невисокій температурі без додавання легкоплавких оксидів. Враховуючи те, що однією з основних вимог до електроліту П-ТОПК є газонепроникність для молекул водню або кисню, він повинен мати закрити пористість та бути якомога щільним. У зв'язку з цим, температуру спікання 1500 °С можна вважати оптимальною, оскільки вона дозволяє одержати кераміку з густиною 95% від теоретичної, при якій пори є закритими. Подальше збільшення температури спікання можна вважати мало-ефективним, оскільки для видалення більшості залишкових пор необхідні довготривалі витримки. Крім того, при високих температурах на кінцевій стадії спікання може відбуватися коалесценція пор та зерен.

Також відповідно до мети роботи проведено відпрацювання технологічних параметрів синтезу та спікання аноду П-ТОПК. В якості аноду, зазвичай, використовують кермет – композиційний матеріал, який складається з металевої та керамічної фази [25]. Керамічна складова аноду виготовляється з того ж матеріалу, що і електроліт, а металічна фаза аноду складається з нікелю. Нікель у керметі виконує функцію каталізатора та електричного провідника, тоді як кераміка виконує роль несучого каркасу та забезпечує протонну провідність. Ці фази разом із пористістю утворюють трьохфазову границю, де електрохімічні реакції найбільш імовірно будуть відбуватися. Таким чином, композит складу 50 мас.% NiO – 50 мас.%  $\text{BaZr}_{0,8}\text{Ce}_{0,1}\text{Sc}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$  був вибраний в якості аноду Т-ТОПК. Матеріал аноду повинен володіти наступними основними властивостями [10–12, 26]: високою хімічною та морфологічною стабільністю, високою протонною та електронною провідністю, достатньою пористістю та механічною міцністю.

Оскільки NiO майже нерозчинний в цирконаті барію, то кермет може бути одержаний методом твердофазного синтезу з наступним спіканням та відновленням NiO [25, 26]. Оскільки електрохімічні властивості аноду суттєво залежать від розподілу нікелю в керметі, то важливою задачею було забезпечення одержання гомогенної суміші [20]. Для цього було запропоновано проводити перемішування

суміші оксидів і  $\text{BaCO}_3$  в водному розчині солі  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (чистота 99,9%). Оскільки сіль нікелю знаходиться у вигляді водного розчину, в якому знаходяться частинки оксидів та карбонату барію, це дозволяє забезпечити високу однорідність його розподілу за рахунок осідання/росту частинок солі на інших частинках суміші при випаровуванні води. Після випаровування розчинника відбувається часткова дегідратація  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , яка проходить при температурі сушки (150 °С). Одержану суміш додатково подрібнювали з наступним відпалом на повітрі при температурах 800 °С, 900 °С, 1000 °С та 1100 °С впродовж 2 год. При відпалі суміші відбувається подальша дегідратація кристалогідрату, яка має місце навіть при температурах 400–600 °С [27]. Процес розкладання хлориду нікелю починається при температурах вище 400 °С та закінчується приблизно при 700 °С [27, 28], в результаті утворюється оксид нікелю. При нагріванні до температури 800 °С і вище відбувається твердофазна реакція між карбонатом барію та оксидами з утворенням нової сполуки – перовськіту відповідно до хімічної реакції (1). Зміна фазового складу порошків після відпалу при температурах 800–1100 °С впродовж 2 год показана на рис. 4.

Відповідно до результатів рентгенофазового аналізу (рис. 4а) порошок містить три фази, а саме твердий розчин на основі перовськіту  $\text{BaZrO}_3$  (ICDD картка № 01–070–3667), NiO (ICDD картка № 47–1049) та  $\text{BaCO}_3$  (ICDD картка № 00–005–0378). Як і при синтезі матеріалу електроліту, вихідні оксиди прореагували з карбонатом барію та утворили перовськіт на основі  $\text{BaZrO}_3$ . При цьому оксиди  $\text{CeO}_2$  та  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  знаходяться в перовськіті у вигляді твердого розчину. Оскільки реакція синтезу пройшла не повністю при температурі 800 °С, то на дифрактограмі також наявні рефлекси, які відповідають фазі  $\text{BaCO}_3$ . Другою основною фазою в порошок після твердофазного синтезу є NiO, який утворився в результаті реакції термолізу  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Утворений оксид нікелю має кубічну кристалічну ґратку з періодом 4,176 Å.

Підвищення температури синтезу до 900 °С призводить до зменшення вільного карбонату барію внаслідок підвищення дифузійних процесів з температурою покращуючи його взаємодію з оксидами, про що свідчить зменшення

кількості дифракційних максимумів карбонату барію на дифрактограмі (рис. 4б).

Подальше збільшення температури відпалу до 1000 °С та 1100 °С дозволяє одержати двофазну суміш порошків перовськіту  $\text{BaZr}_{0,8}\text{Ce}_{0,1}\text{Sc}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$  ( $a = 4,206 \text{ \AA}$ ) та  $\text{NiO}$  ( $a = 4,176 \text{ \AA}$ ) (рис. 4в, 4г). При цьому кристалічність частинок перовськіту зростає, про що свідчить поява на дифрактограмі двох додаткових дифракційних максимумів на  $2\theta$  кутах – 21,2° та 48,8° (рис. 4г). Основним недоліком використання високих температур при твердофазному синтезі є інтенсифікація про-

цесів агрегації, агломерації та спікання дрібних частинок порошку, що у подальшому призводить до втрати їх високої активності та необхідності застосування високих температур спікання. Цим процесам зменшення поверхневої енергії частинок також сприяє використання солі  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , при термолізі якої відбувається виділення хлормістких сполук, які призводять до травлення поверхні частинок та їх спікання [21]. У зв'язку з цим бажано проводити синтез при якомога нижчих температурах, які дозволяють одержати порошки бажаного фазового складу. На основі результатів рентгенофазового аналізу ми вважаємо, що такою температурою є 1000 °С, яка забезпечує одержання двофазного порошку  $\text{NiO}/\text{BaZr}_{0,8}\text{Ce}_{0,1}\text{Sc}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ .

На рис. 5 представлена морфологія порошку суміші  $\text{NiO}/\text{BaZr}_{0,8}\text{Ce}_{0,1}\text{Sc}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$  після твердофазного синтезу при 1000 °С впродовж 2 год. Встановлено, що частинки в результаті зменшення своєї поверхневої енергії під дією капілярних сил, сил Ван-дер-Ваальса та температури утворили агрегати з доволі вузьким розподілом за розмірами. Розмір більшості агрегатів знаходиться в межах 5–50 мкм. Також в порошок наявні окремі агрегати розміром до 80 мкм. Агрегати, які з'єднані між собою плівковими утвореннями, представляють собою структурні елементи округлої форми зі скупчень більш дрібних агрегатів та частинок. При цьому в порошок наявні два типи агрегатів: 1) об'ємні пухкі агрегати, що складаються з частинок округлої форми; 2) пористі агрегати,

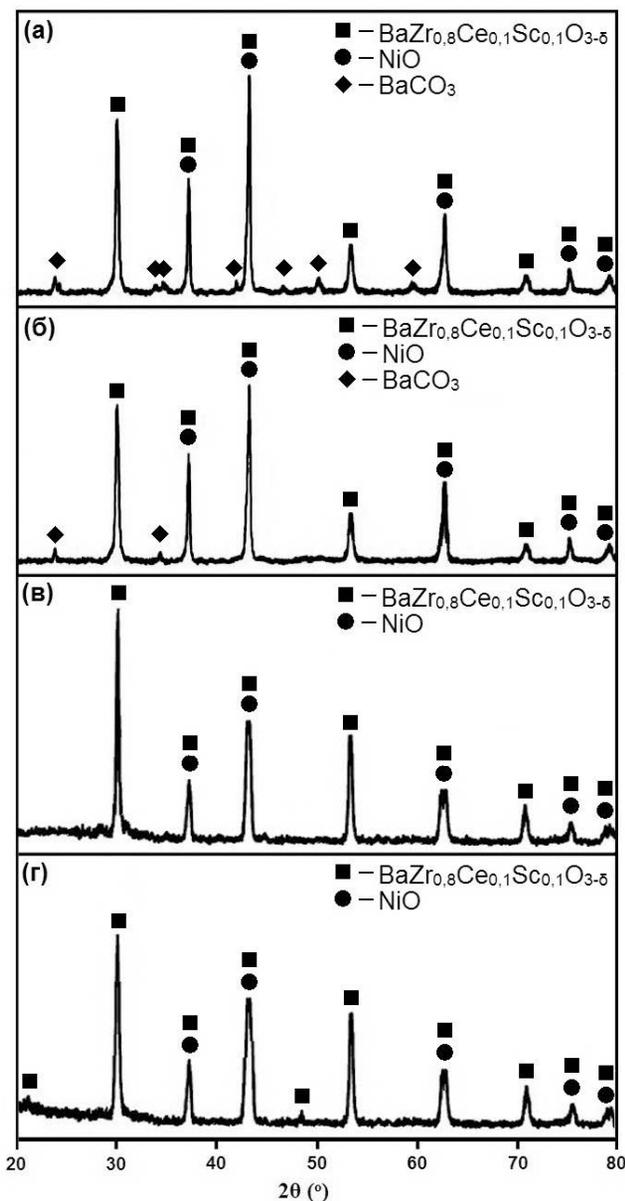


Рис. 4. Рентгенівські дифрактограми порошку  $\text{NiO}/\text{BaZr}_{0,8}\text{Ce}_{0,1}\text{Sc}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$  після відпалу на повітрі при (а) 800 °С, (б) 900 °С, (в) 1000 °С, (г) 1100 °С

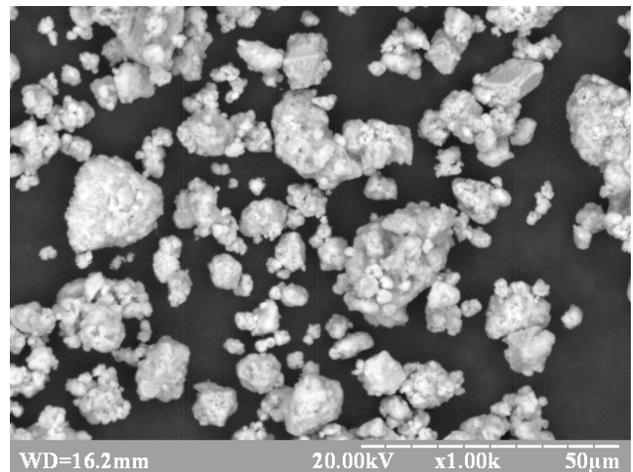


Рис. 5. Морфологія порошку  $\text{NiO}/\text{BaZr}_{0,8}\text{Ce}_{0,1}\text{Sc}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$  після відпалу на повітрі при 1000 °С, 2 год.

що складаються з дрібних частинок та частинок переважно октаедричної форми з розмірами в діапазоні 5–10 мкм. Найімовірніше октаедричними частинками є NiO, який утворює кристали даної форми під час термолізу  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Розмір частинок округлої форми знаходиться в межах 2–15 мкм. З агрегатів можливе утворення агломератів, однак в одержаному порошку вони практично відсутні.

Після відпрацювання режимів синтезу порошку 50 мас.% NiO – 50 мас.%  $\text{BaZr}_{0,8}\text{Ce}_{0,1}\text{Sc}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$  проведено дослідження впливу температури спікання на структуру пористого композиту, оскільки дана операція визначає також визначає електрохімічні властивості готового матеріалу.

Перед операцією спікання синтезовані порошки пресували при одночасному тиску 300 МПа в прес-формах діаметром 10 мм. Тиск пресування був вибраний на основі даних, які були отримані при відпрацюванні параметрів компактування порошку електроліту. Відпрацювання режимів спікання проводили у високо-температурній печі при температурах 1400 °C, 1450 °C та 1500 °C впродовж 5 год в атмосфері повітря. Пористість зразків визначали гідростатичним методом, при цьому теоретична густина композиту була прийнята рівною 6,47 г/см<sup>3</sup>.

В табл. 1 наведено зміну пористості композитів NiO/ $\text{BaZr}_{0,8}\text{Ce}_{0,1}\text{Sc}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$  від температури спікання. Встановлено, що спікання при 1400 °C, 1450 °C та 1500 °C впродовж 5 год дозволяє одержати зразки з пористістю 26%, 22% та 13%, відповідно. Зменшення пористості з підвищенням температури спікання є закономірним та пов'язано з прискоренням дифузійних процесів. Слід зазначити, що важливою структурною складовою кермету є пористість, по каналам якої забезпечується транспорт газів. Однак пористість не повинна бути занадто великою (не більше 40%), оскільки електронна провідність зменшується зі збільшенням пористості та розміру пор внаслідок зменшення зв'язку між частинками металу [29, 30]. Крім того, зі збільшенням пористості відбувається зменшення механічної міцності аноду. З іншого боку, зменшення пористості нижче 20% призведе до значної концентраційної поляризації, яка пов'язана з дифузійною палива [31].

Відповідно до вимог до аноду паливної комірки можна вважати, що матеріал NiO/

$\text{BaZr}_{0,8}\text{Ce}_{0,1}\text{Sc}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$  характеризується достатньою пористістю (26%) для його використання в якості аноду П-ТОПК, а температура спікання 1400 °C є оптимальною для його одержання. Подальше збільшення температури спікання можна вважати зайвим, оскільки воно призводить до зменшення пористості нижче необхідного рівня.

Таким чином, в результаті проведеної роботи було встановлено, що після відпалу при температурах 800 °C та 900 °C порошки містять залишки  $\text{BaCO}_3$  внаслідок неповного проходження реакції твердофазного синтезу, тоді як температура відпалу 1000 °C забезпечує оптимальні умови для одержання порошків  $\text{BaZr}_{0,8}\text{Ce}_{0,1}\text{Sc}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$  та NiO/ $\text{BaZr}_{0,8}\text{Ce}_{0,1}\text{Sc}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ , які характеризуються різною морфологією. Частинки та агрегати порошку  $\text{BaZr}_{0,8}\text{Ce}_{0,1}\text{Sc}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$  мають неправильну поліедричну форму, а їх розмір знаходиться в межах 0,5–20 мкм і 20–60 мкм, відповідно. У випадку порошку NiO/ $\text{BaZr}_{0,8}\text{Ce}_{0,1}\text{Sc}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$  спостерігається утворення пухких агрегатів розміром 5–50 мкм, що складаються з частинок округлої форми (2–15 мкм) та частинок NiO переважно октаедричної форми з розмірами 5–10 мкм. Встановлено, що спікання при 1400 °C впродовж 5 год дозволяє отримати композит NiO/ $\text{BaZr}_{0,8}\text{Ce}_{0,1}\text{Sc}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$  з пористістю 26%, що задовольняє вимогам до анодів для ефективного транспорту газів при роботі паливної комірки. У свою чергу спікання пресовок  $\text{BaZr}_{0,8}\text{Ce}_{0,1}\text{Sc}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$  до густини 95% від теоретичної можливе при температурі спікання не менше ніж 1500 °C без додавання легкоплавких оксидів, які знижують протонну провідність кераміки. Відпрацьовані умови синтезу та спікання порошків на основі перовськітів можуть бути використані для виготовлення електроліту та аноду П-ТОПК, а подальші дослідження повинні бути зосереджені на виборі та відпрацюванні технологій одержання паливних комірок з дослідженням їх вольт-амперних характеристик.

## REFERENCES

### [СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ]

1. Li H., Li F.-Y., Yu X. China's contributions to global green energy and low-carbon development: empirical evidence under the belt and road framework. *Energies* 2018;11:1-32.

2. Renn O., Marshall J.P. Coal, nuclear and renewable energy policies in Germany: from the 1950s to the "Energiewende". *Energy Policy* 2016;99:224-232.
3. Amirante R., Cassone E., Distago E. and et al. Overview on recent developments in energy storage: mechanical, electrochemical and hydrogen technologies. *Energy Convers Manage* 2017;132:372-387.
4. Nikolaidis P., Poullikkas A. A comparative overview of hydrogen production processes. *Renewable Sustainable Energy Rev* 2017;67:597-611.
5. Stambouli A.B., Traversa E. Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy. *Renew Sust Energy Rev* 2002;6:433-455.
6. Wachsmann E.D., Singhal S.C. Solid oxide fuel cell: commercialization, research and challenges. *Electrochem. Soc. Interface* 2009;18:38-43.
7. Blum L., Meulenberg W.A., Nabielek H. and et al. Worldwide SOFC technology overview and benchmark. *Int J Appl Ceram Technol* 2005;2:482-492.
8. Carrette L., Friedrich K.A., Stimming U. Fuel Cells – fundamentals and applications. *Fuel Cells* 2001;1:5-39.
9. Zhao H.Y., Wu Y.L., Li Y. High temperature proton conductors research and application. *Advanced Materials Research* 2013;750-752:1219-1224.
10. Fabbri E., Magraso A., Pergolesi D. Low-temperature solid-oxide fuel cells based on proton-conducting electrolytes. *MRS Bull* 2014;39:792-797.
11. Kreuer K.D. Proton-conducting oxides. *Annu Rev Mater Res* 2003;33:333-359.
12. Fabbri E., Pergolesi D., Traversa E. Electrode materials: a challenge for the next exploitation of protonic solid oxide fuel cells. *Sci Technol Adv Mater* 2010;11:1-9.
13. Lyagaeva J., Antonov B., Dunyushkina L. and et al. Acceptor doping effects on microstructure, thermal and electrical properties of proton-conducting  $BaCe_{0.5}Zr_{0.3}Ln_{0.2}O_{3-\delta}$  ( $Ln = Yb, Gd, Sm, Nd, La$  or  $Y$ ) ceramics for solid oxide fuel cell applications. *Electrochim Acta* 2016;192:80-88.
14. Barison S., Battagliarin M., Cavallin T. and et al. Barium non-stoichiometry role on the properties of  $Ba_{1+x}Ce_{0.65}Zr_{0.20}Y_{0.15}O_{3-\delta}$  proton conductors for IT-SOFCs. *Fuel Cells* 2008;8:360-368.
15. Lee S., Park I., Lee H. and et al. Continuously gradient anode functional layer for BCZY based proton-conducting fuel cells. *Int J Hydrogen Energy* 2014;39:14342-14348.
16. Bhella S.S., Furstenhaupt T., Paul R. and et al. Synthesis, structure, chemical stability, and electrical properties of Nb-, Zr-, and Nb-codoped  $BaCeO_3$  perovskites. *Inorg Chem* 2011;50:6493-6499.
17. Mirfakhraei B., Ramezanipour F., Paulson S. and et al. Effect of sintering temperature on microstructure, chemical stability, and electrical properties of transition metal or Yb-doped  $BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}M_{0.1}O_3$  ( $M=Fe, Ni, Co,$  and  $Yb$ ). *Front Energy Res* 2014;2:1-10.
18. Zajac W., Rusinek D., Zheng K. and et al. Applicability of Gd-doped  $BaZrO_3$ ,  $SrZrO_3$ ,  $BaCeO_3$  and  $SrCeO_3$  proton conducting perovskites as electrolytes for solid oxide fuel cells. *Cent Eur J Chem* 2013;11:471-484.
19. Guo R., Wu L., Ren J. and et al. Effects of Sc doping on electrical conductivity of  $BaZrO_3$  protonic conductors. *Rare Met* 2012;31:71-74.
20. Shao Z., Zhou W., Zhu Z. Advanced synthesis of materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *Prog Mater Sci* 2012;57:804-874.
21. Лукин Е.С. Современная высокоплотная оксидная керамика с регулируемой микроструктурой. Часть I. Влияние агрегации оксидных порошков на спекание и микроструктуру керамики. *Огнеупоры и техническая керамика* 1996;1:5-14.
22. Suarez G., Sakka Y., Suzuki T. and et al. Effect of bead-milling treatment on the dispersion of tetragonal zirconia nanopowder and improvements of two-step sintering. *J Ceram Soc Jpn* 2009;117:470-474.
23. Suarez G., Borodianska H., Sakka Y. and et al. Zirconia nanoceramics via redispersion of highly agglomerated nanopowder and spark plasma sintering. *J Nanosci Nanotechnol* 2010;10:6634-6640.
24. Katsnel'son L.M., Kerbel' B.M. Determination of the optimal uniaxial pressing pressure for ceramic powders. *Glass Ceram* 2014;70:319-323.
25. Nasani N., Ramasamy D., Antunes I. and et al. Electrochemical behaviour of Ni-BZO and Ni-BZY cermet anodes for Protonic Ceramic Fuel Cells (PCFCs). *Electrochim Acta* 2015;154:387-396.
26. Бездорожжєв О.В., Васильків О.О. Металофлюоритні та перовськітні аноди для твердооксидних паливних комірок. *Тр. ІППМ ім. І. Н. Францевича НАН України. Сове́м пробл фізич матеріалознавства* 2012;21:117-141.
27. Mishra S.K., Kamungo S.B. Thermal dehydration and decomposition of nickel chloride hydrate ( $NiCl_2 \cdot xH_2O$ ). *J Therm Anal* 1992;38:2417-2436.
28. Bezdorozhev O., Borodianska H., Sakka Y. and et al. Spark plasma sintered Ni-YSZ/YSZ bi-layers for solid oxide fuel cell. *J Nanosci Nanotechnol* 2013;13:4150-4157.
29. Kakade M.B., Ramanathan S., Das D. Gel-combustion, characterization and processing of porous Ni-YSZ cermet for anodes of solid oxide fuel cells (SOFCs). *Ceram Int* 2011;37:195-200.
30. Chen K., Lu Z., Chen X. and et al. Characteristics of NiO-YSZ anode based on NiO particles synthesized by the precipitation method. *J Alloys Compd* 2008;454:447-453.
31. Nasani N., Ramasamy D., Brandao A.D. and et al. The impact of porosity, pH2 and pH2O on the polarisation resistance of Ni-BaZr0.85Y0.15O<sub>3-δ</sub> cermet anodes for Protonic Ceramic Fuel Cells (PCFCs). *Int J Hydrogen Energy* 2014;39:21231-21241.

## SYNTHESIS OF COMPLEX OXIDE AND METAL-OXIDE HYDROGEN PERMEABLE SYSTEMS FOR APPLICATION AS SOLID OXIDE FUEL CELLS COMPONENTS

Morozov I.A., Bezdorozhev O.V., Solonin Yu.M., Getman O.I.

Hydrogen as a promising energy carrier can be utilized in solid oxide fuel cells with proton conductivity (p-SOFCs) to produce electricity. However, the p-SOFC technology still faces many challenges including synthesis and sintering of the SOFC components. Thus, the aim of the present study was the synthesis and sintering of oxide and metal-oxide BaZrO<sub>3</sub> based materials for p-SOFCs application. For this purpose, solid-phase synthesis was used to obtain BaZr<sub>0.8</sub>Ce<sub>0.1</sub>Sc<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> electrolyte and NiO/BaZr<sub>0.8</sub>Ce<sub>0.1</sub>Sc<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> anode powders at 800–1100 °C for 2 h. The resulting powders were characterized by XRD and SEM analysis. It was found that the powders without BaCO<sub>3</sub> residues can be obtained after synthesis at temperatures higher than 1000 °C. The resulting powders exhibited different morphology and particle size in the range of 0.5–20 μm. A dense electrolyte and a porous anode samples were obtained after sintering at 1400–1500 °C in air for 5 h. The obtained materials and optimized process parameters can be used for further fabrication of p-SOFCs.

## КАТАЛІТИЧНІ ТА РЕСУРСНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОЗИТІВ – ПРОТОТИПІВ АНОДІВ КПК В ПРОЦЕСАХ ОКИСНЮВАЛЬНОГО РИФОРМІНГУ С1-С4 АЛКАНІВ

М.Р. Канцерова<sup>1</sup>, Є.В. Губарені<sup>1</sup>, В.І. Чедрик<sup>1</sup>, С.М. Орлик<sup>1</sup>, О.Д. Васильєв<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського, mkantserova@ukr.net

<sup>2</sup>Інститут проблем матеріалознавства ім. І.Н. Францевича НАН України,  
oleksa.vasylyev@gmail.com

Електрохімічне окислення вуглеводневого палива (природного газу, пропан-бутану) в керамічних паливних комірках (КПК) є екологічно чистим та перспективним способом отримання електроенергії. В КПК широко використовуються аноди на основі нікелю та діоксиду цирконію, стабілізованого у високо-температурній кубічній модифікації ітрієм (YSZ), скандієм (ScSZ), церієм спільно зі скандієм (ScCeSZ) [1, 2]. При електрохімічному окисненні природного газу в анодному просторі утворюються CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>. Тому гетерогенно-каталітичний інтегрований процес окси-вуглекислотно-парової конверсії метану (три-риформінг метану, ТРМ) (1) найбільш повно моделює умови електро-каталітичного риформінгу природного газу в анодному просторі КПК при робочих температурах 600-800 °С:



Для підвищення коефіцієнту корисної дії КПК їх обладнують зовнішнім паливним процесором-теплообмінником з каталітичним покриттям, в якому природний газ та кисень підігріваються продуктами електро-хімічної реакції (CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O) та перебігає ТРМ з утворенням синтез-газу (H<sub>2</sub>+CO), що також є паливом для КПК [3, 4].

Зниження ефективності КПК відбувається в результаті недостатньої стійкості нікелевих анодів та каталітичного покриття паливного процесора до завуглецювання та сполук сірки (сірководень, меркаптани), які містяться в природному газі та зріджених вуглеводнях [5-7].

Підвищення стійкості до завуглецювання нікель-вмісних анодних матеріалів та каталіза-

торів окиснювального риформінгу С1-С4 алканів може бути досягнуто регулюванням їх окисно-відновних та кислотно-основних властивостей шляхом введення оксидів рідкісно-земельних (Ce, La) [8], лужних та лужно-земельних (Li, Na, K, Mg) елементів [9, 10].

На сьогоднішній день не розроблено ефективних методів підвищення сіркостійкості каталізаторів [2, 11]. В промисловості при переробці природного газу (виробництво водню, синтетичного аміаку тощо) сірковмісні сполуки видаляють на етапі його підготовки, що в умовах мобільних установок (КПК) реалізувати важко. Анодні матеріали КПК та каталізатори окиснювального риформінгу С1-С4 алканів на основі металів платинової групи (МПГ: Rh, Pt, Pd) проявляють найбільшу стійкість до дії сірковмісних сполук [11], однак висока вартість благородних металів обмежує їх широке застосування.

Отже, оптимізація складу Ni-ScCeSZ анодних матеріалів (також каталізаторів для зовнішнього паливного процесору) для досягнення більш високих ресурсних показників у процесі окиснювального риформінгу С1-С4 алканів є актуальним завданням для підвищення ефективності та комерціалізації сучасних КПК.

Метою роботи було з'ясування впливу складу (модифікуючих добавок, промоторів) Ni-вмісних композитів на основі стабілізованого скандієм та церієм діоксиду цирконію (10Sc1CeSZ) та структурованих нікель-алюмооксидних каталізаторів на їх активність та ресурсні характеристики (стабільність роботи, стійкість до завуглецювання та дії сполук сірки,

здатність до регенерації) у процесах окислювального риформінгу C1-C4 алканів (три-риформінг метану, паровий та паро-кисневий риформінг C2-C4-алканів).

Ni-вмісні композити, доповані міддю (10 % мас.) та діоксидом церію (10 % мас.) або добавками платини, паладію (0,1 % мас. Pt або Pd) синтезовані із застосуванням каркасної концепції аноду, згідно якої каркас зі стабілізованого діоксиду цирконію 10Sc1CeSZ (складу, мол. %: 10 Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1CeO<sub>2</sub>, 89 ZrO<sub>2</sub>) насичується розплавом солі нітрату нікелю (міді) з наступним відновленням до металу, що забезпечує аноду міцність порядку 130 МПа, оптимальний розподіл фаз Ni (Cu) та ZrO<sub>2</sub> в пористій структурі композиту та підвищує його стабільність [12].

Встановлено, що більш висока активність Pt(Pd)-Ni композитів порівняно з Ni-Cu-CeO<sub>2</sub> в ТРМ (склад РС, % об.: 4CH<sub>4</sub>, 6 CO<sub>2</sub>, 5H<sub>2</sub>O, 0,5O<sub>2</sub>, 84,5 Ar) обумовлена як стабілізацією наночасток нікелю в металевому стані (за даними РФА), так і наявністю благородних металів в їх складі (табл. 1). Нікель проявляє активність в реакціях парової та вуглекислотної конверсії вуглеводнів, а платина (паладій) також в реакції парціального окиснення метану [13]. Тому висока активність промотованих Pt(Pd)-Ni композитів в процесі ТРМ може бути пов'язана з частковою компенсацією теплового ефекту ендотермічних парового та вуглекислотного риформінгу метану (на нікелі) тепловим ефектом екзотермічної реакції його парціального окиснення (на платині) [14, 15].

В присутності Pd-Ni композита в інтервалі температур 650-750 °C досягається більш висока конверсія метану в порівнянні з композитом близького складу NiO-YSZ-CeO<sub>2</sub> та промисловим каталізатором HT R67 (Holder Topsoe) [16] (Рис. 1).

Протягом 35 год роботи в ТРМ каталітична активність Ni-Cu-CeO<sub>2</sub> композиту не змінилась, на Pt(Pd)-Ni композитах конверсія метану дещо знизилась (до 95%), що може бути обумовлено завуглецюванням їх поверхні. Дослідження ступеня завуглецювання поверхні композитів методом температурно-програмованого окиснення водяною парою (ТПО-H<sub>2</sub>O) свідчить про більш високу стійкість до завуглецювання Ni-Cu-CeO<sub>2</sub> (відсутність CO<sub>x</sub> в результаті ТПО) порівняно з промотованими платиною та паладієм композитами, для яких спостерігається незначне завуглецювання (виділення CO<sub>x</sub> менше 0,1 об. %). Окиснювальний риформінг C2-C4 алканів супроводжується більш інтенсивним завуглецюванням поверхні нікелевих каталізаторів. Мідь та діоксид церію в складі нікелевого композиту збільшує його стійкість до завуглецювання в процесі парової конверсії бутану (Рис. 2). Мідь виявляє меншу каталітичну активність в реакції розкладу вуглеводнів C<sub>n</sub>H<sub>m</sub> D nCS + m/2H<sub>2</sub> (2) (де CS – поверхневий вуглець), за рахунок якої відбувається відкладання вуглецю на поверхні нікель-вмісних каталізаторів в процесах окиснювальної конверсії алканів [17]. Діоксид церію є центром активації водяної пари та кисню

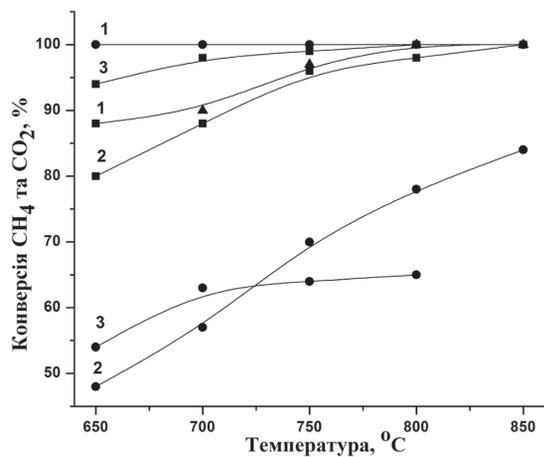
Таблиця 1.

Структурні характеристики та каталітична активність Ni-вмісних композитів на основі 10Sc1CeSZ в процесі три-риформінгу метану

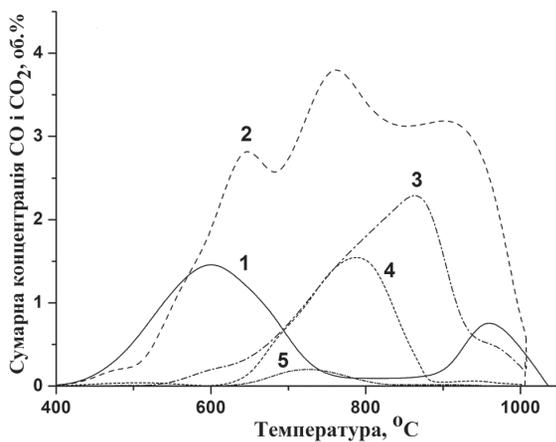
Зразок	Проіндексовані фази (модифікація)*	L (ОКР), нм	T, °C	Конверсія реагентів, %		
				X(CH <sub>4</sub> )	X(CO <sub>2</sub> )	X(O <sub>2</sub> )
Ni-Cu-CeO <sub>2</sub>	Ni (к.); Cu; CeO <sub>2</sub> (к.); Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>1</sup> Ni (к.); Cu (к.); CeO <sub>2</sub> (к.) <sup>2</sup> ; Cu <sub>0,81</sub> Ni <sub>0,19</sub> , NiO (Ni <sub>0,8</sub> Cu <sub>0,2</sub> O)(к.) <sup>2</sup> , Cu <sub>4</sub> O <sub>3</sub> (тетр.), Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2</sup>	24; 20; 24 сліди 32; 25; 27 сліди, сліди	600	36	8	83
			700	70	33	84
			800	95	62	87
Pt-Ni	Ni (к.) <sup>1</sup> ; Ni (к.) <sup>2</sup>	35 36	600	85	45	81
			700	99	57	81
			800	100	60	83
Pd-Ni	Ni (к.) <sup>1</sup> ; Ni (к.) <sup>2</sup>	31 33	600	81	36	88
			700	98	63	84
			800	100	65	82

з їх наступною взаємодією з поверхневим вуглецем:  $2\text{Cs} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CO} + \text{H}_2$  (3) [18, 19].

Сіркостійкість композитів характеризували зміною їх активності при введенні в реакційну суміш ТРМ сірководню (3500 ppm  $\text{H}_2\text{S}$ ) при температурі 800°C (Рис. 3). Більший вміст  $\text{H}_2\text{S}$  в реакційній суміші порівняно з його вмістом в природному газі для промислового використання (10 ppm  $\text{H}_2\text{S}$ ) обумовлено необхідністю за короткий час оцінити ресурс роботи композитів в присутності  $\text{H}_2\text{S}$  та їх здатність до регенерації після дезактивації. Промотовані Pt та Pd композити продемонстрували значно більшу стійкість до дії  $\text{H}_2\text{S}$ . Протягом 80 хв. роботи в



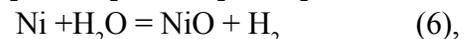
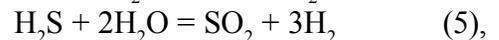
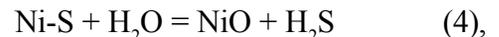
**Рис. 1.** Температурні залежності конверсії  $\text{CH}_4$  (—■—) та  $\text{CO}_2$  (---●---) в процесі ТРМ (мольне співвідношення реагентів  $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{H}_2\text{O}:\text{O}_2 = 1:1:1:0.1$ ) в присутності композитів: 1 –  $\text{NiO-YSZ-CeO}_2$ , 2 – HT R67 ( $V = 10000 \text{ год}^{-1}$ ) [16], 3 –  $\text{Pd-Ni/10Sc1CeSZ}$  ( $V = 6500 \text{ год}^{-1}$ )



**Рис. 2.** Профілі ТПО- $\text{H}_2\text{O}$  зразків композитів на основі  $10\text{Sc1CeSZ}$  після роботи в процесі парової конверсії бутану (PC, об. %: 1  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ , 8  $\text{H}_2\text{O}$ , 91  $\text{Ar}$ ) за температур 600°C (1, 5) та 800°C (2, 3, 4): 1, 2 – Ni, 3 – Ni-Cu, 4, 5 – Ni-Cu- $\text{CeO}_2$

ТРМ(+ $\text{H}_2\text{S}$ ) конверсія метану в присутності Pt-Ni композиту залишалася постійною, на Pd-Ni – зменшилася до 92%, Ni-Cu- $\text{CeO}_2$  – до 54%, що обумовлено блокуванням активних центрів поверхневими сірковмісними сполуками [6, 20]. В роботі [21] стійкість до сірководню промотованого родієм  $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$  каталізатора в процесі парової конверсії суміші похідних бензолу пов'язують з протекторним впливом нікелю в результаті його взаємодії з сіркою, адсорбованою на родії (спіловер сірки від родію до поверхні розділу фаз Ni-Rh).

Регенерація каталізаторів включала витримання в потоці аргону з наступним окисненням водяною парою та відновленням воднем по методиці [6], яка забезпечувала видалення сірки з поверхні нікелевих каталізаторів парового риформінгу біогазу (50-75%  $\text{CH}_4$ , 50-25%  $\text{CO}_2$ , 0-3%  $\text{H}_2\text{S}$ ) відповідно до наступних реакцій:



Регенерація Ni-Cu- $\text{CeO}_2$  та Pt-Ni композитів протягом 5 год не призвела до відновлення їх каталітичної активності (рис. 3, а, б), що може бути обумовлено утворенням поверхневих рентгеноаморфних сульфатів/сульфітів, сульфідів нікелю, міді та церію. Збільшення часу регенерації Pd-Ni композиту до 10 год забезпечило відновлення його каталітичної активності (досягається конверсія  $\text{CH}_4$  – 98 %,  $\text{CO}_2$  – 70 %) в результаті більш повного видалення поверхневої сірки.

Структуровані каталізатори, що мають низький газодинамічний опір, високу термічну і механічну стійкість, легкість орієнтації в реакторі в порівнянні з гранульованими каталізаторами, широко застосовуються в процесах окиснювального риформінгу алканів [22 – 25].

Розроблені структуровані каталізатори приготувані з використанням золь-гель технології, яка дозволяє на поверхні керамічних матриць стільникової структури з кордієриту створити каталітично активний шар  $\text{Ni-OPZE-Al}_2\text{O}_3$  (OPZE:  $\text{La}_2\text{O}_3$  і  $\text{CeO}_2$ ) товщиною 0,1–0,2 мм, що відповідає глибині проникнення каталітичної реакції (<0,25 мм) [26]. За рахунок цього досягнуто збільшення на 1-2 порядки продуктив-

ності структурованих каталізаторів в процесі ТРМ та скорочення в 2-4 рази витрат активних компонентів порівняно з гранульованими каталізаторами. За продуктивністю в процесі

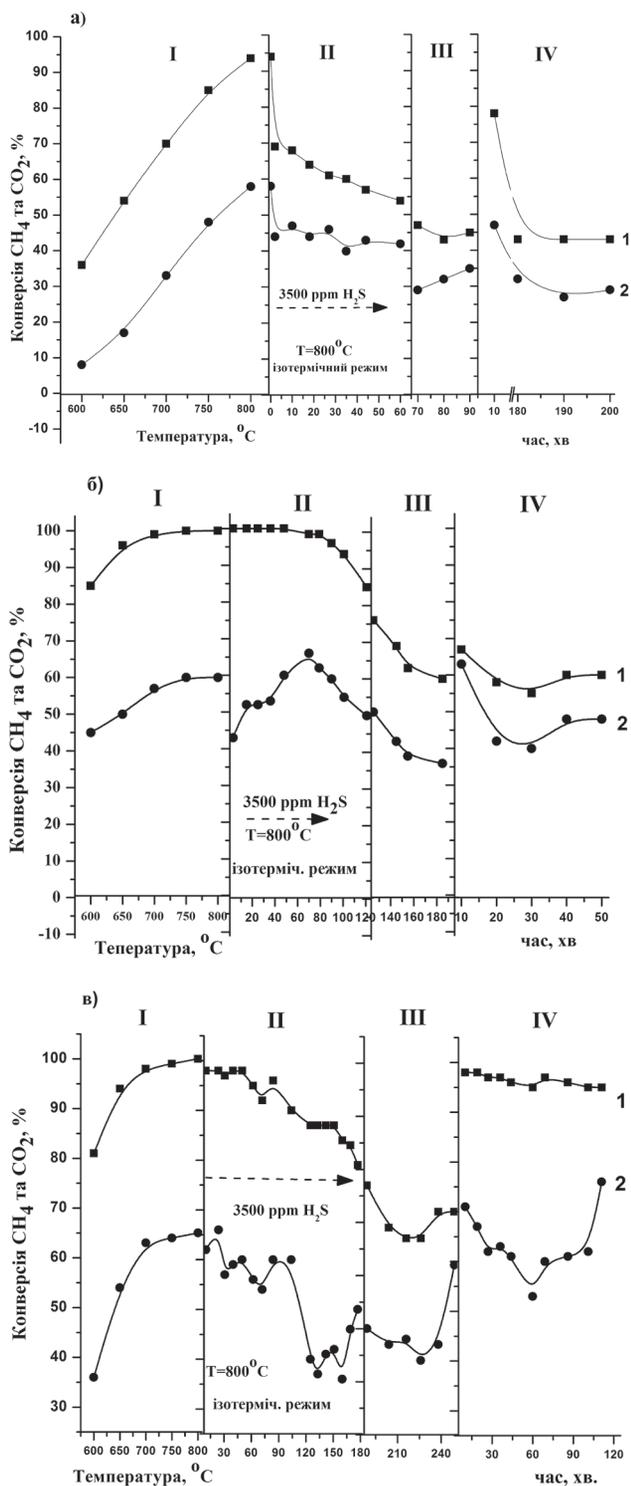
три-риформінгу природного газу розроблені каталізатори перевершують відомі промислові каталізатори риформінгу вуглеводнів (зокрема, НТ R 67 і ІСІ 57-7).

Модифікуючі добавки оксидів лантану та церію у складі каталізаторів полегшують відновлення NiO, сприяють більш повному виходу Ni зі структури шпінелі  $NiAl_2O_4$  з утворенням частинок нікелю розміром 10-15 нм (за даними РФА), стабілізованих в пористій матриці оксиду алюмінію.

В присутності каталізаторів  $Ni-La_2O_3(CeO_2)-Al_2O_3$  комбінований риформінг  $C_2, C_3$  алканів та ТРМ здійснюється з високими конверсіями  $CH_4$  (до 100%),  $CO_2$  (до 74%) і отриманням синтез-газу з різним співвідношенням  $H_2/CO$  (1,4÷2,5), яке можна регулювати, змінюючи співвідношення окиснювачів  $CO_2, H_2O$  і  $O_2$  в реакційній суміші (Табл. 2)

Добавки  $CeO_2$  і  $La_2O_3$ , що характеризуються високою мобільністю (рухливістю) кисню [27], забезпечують стабілізацію нікелю в металічному стані, підвищують стабільність роботи та стійкість до завуглецювання каталізаторів в процесах ТРМ та парової конверсії  $C_2-C_4$  алканів в результаті зниження швидкості накопичення поверхневого вуглецю (Табл. 3). Також модифікування нікель-алюмооксидних каталізаторів добавками оксидів La та Ce подовжує час їх роботи без зниження активності в присутності сірковмісних сполук ( $H_2S, SO_2$ ) та скорочує тривалість регенерації (Рис. 4).

В результаті проведених досліджень показано, що прототипи анодних матеріалів – нікелеві композити на основі стабілізованого діоксиду цирконію  $10Sc1CeSZ$  (доповані міддю, діоксидом церію, промотовані добавками Pt та Pd) показали високу активність і стабільність в процесі три-риформінгу метану в робочому інтервалі температур КПК (600-800 °C). Мідь та діоксид церію в складі композитів підвищують їх стійкість до завуглецювання в процесах три-риформінгу метану та парової конверсії бутану. Промотування  $Ni-10Sc1CeSZ$  композитів добавками платини та паладію (0,1% мас.) підвищує їх стійкість до дезактивуючого впливу сірководню в процесі три-риформінгу метану. Визначено режим регенерації каталізаторів, який забезпечує відновлення початкової активності, зокрема Pd Ni-10Sc1CeSZ композиту,



**Рис. 3.** Температурні залежності конверсії  $CH_4$  (1),  $CO_2$  (2) у процесі ТРМ на каталізаторах на основі  $10Sc1CeSZ$ : Ni-Cu- $CeO_2$  (а), Pt-Ni (б), Pd-Ni (в) та зміна їх активності у часі при 800°C: I, III – ТРМ; II – ТРМ + 3500 ppm  $H_2S$ ; IV – ТРМ після регенерації

Таблиця 2.

**Комбінований риформінг C2, C3 алканів та три-риформінг метану в присутності модифікованих ОРЗЕ (CeO<sub>2</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) нікель-алюмооксидних каталізаторів на основі кордієриту**

Каталізатор	T, °C	Вміст окисників % об.			Конверсія C <sub>n</sub> H <sub>2n+2</sub> , %	Вміст продуктів реакції, % об.			
		H <sub>2</sub> O	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>		H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
Риформінг етану, (C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> – 2,0 % об)									
Ni-La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	380	8,0	1,2	–	85,0	3,5	0,1	1,3	1,2
			1,7	–	89,0	3,6	0,1	1,6	1,1
Риформінг пропану, (C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> – 1,4% об)									
Ni-La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	390	8,7	0,95	–	50,0	2,7	0	1,1	0,4
			1,2	–	52,0	1,8	0	1,1	0,3
Ni-CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	420		0,65	–	65,0	3,8	0,15	1,4	0,5
			0,95	–	82,0	4,4	0,3	1,6	0,6
Три-риформінг метану, (CH <sub>4</sub> – 5,6 % об)									
Ni-La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	660	4,2	1,3	4,1	98,9	11,5	6,6	2,05	0,1
	725		1,9	5,5	100	13,2	6,6	3,94	0
Ni-CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	745	4,2	1,3	4,0	98,1	10,9	5,9	2,7	0,11

Таблиця 3.

**Швидкість накопичення вуглецю на поверхні каталізаторів Ni-ОРЗЕ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/кордієрит (ОРЗЕ: La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>) у процесі парового риформінгу C2-C4 алканів**

Каталізатор	Реакційна суміш, об. %		T, °C	Швидкість накопичення вуглецю, мг·г <sub>кат</sub> <sup>-1</sup> ·год <sup>-1</sup>
	C <sub>n</sub> H <sub>2n+2</sub>	H <sub>2</sub> O		
Риформінг етану				
Ni-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,0	8	405	0,013057
			465	0,165014
			620	0,017414
Ni-La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,0	8	410	0,001924
			455	0,002654
			620	0,00181
Ni-CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,0	8	395	0,002443
			460	0,002186
			620	0,001659
Риформінг пропану				
Ni-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,4	8	390	0,015661
			440	0,017937
			615	0,021495
Ni-La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,4	8	350	0,002898
			450	0,003212
			650	0,003308
Ni-CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,4	8	440	0,001685
			540	0,001777
			660	0,002155
Риформінг бутану				
Ni-La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	8	400	0,002273
			450	0,002735
			600	0,00199
Ni-CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	8	370	0,002634
			395	0,002469
			470	0,002926

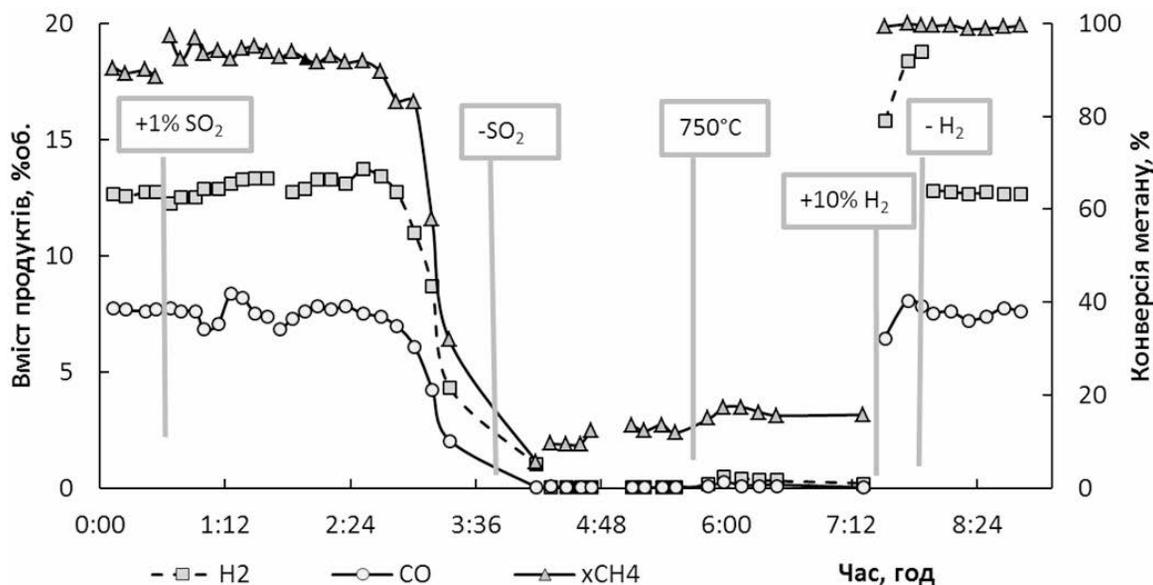


Рис. 4. Діаграма зміни показників процесу ТРМ (РС, об %: 7,2 CH<sub>4</sub>, 1,2 O<sub>2</sub>, 2,8 CO<sub>2</sub>, 2,8 H<sub>2</sub>O, 86 Аг. V= 12000 год<sup>-1</sup>, T = 650°C) у часі під впливом діоксиду сірки на катализаторі Ni-CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

в результаті видалення поверхневих сірковмісних сполук, що блокують активні центри.

Блокові катализатори стільникової структури Ni-(CeO<sub>2</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/кордієрит, що характеризуються високою активністю, стабільністю, стійкістю до завуглецювання та дії сірковмісних сполук (H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>) можуть бути застосовані в процесах комбінованого та три-риформінгу природного газу в зовнішньому риформері-теплообміннику для підвищення ефективності роботи керамічних паливних комірок.

## REFERENCES

### [СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ]

1. Vasylyev O., Brychevskiy M., Brodnikovskiy Y. The structural optimization of ceramic fuel cells. *Universal Journal of Chemistry* 2016; 4: 31-54.
2. Cheng Z., Wang J.-H., Choi Y. and et al. From Ni-YSZ to sulfur-tolerant anode materials for SOFCs: electrochemical behavior, in situ characterization, modeling, and future perspectives. *Energy Environ. Sci.* 2011; 4: 4380-4409.
3. Powell M., Meinhardt K., Sprenkle V. and et al. Demonstration of a highly efficient solid oxide fuel cell power system using adiabatic steam reforming and anode gas recirculation. *J. Power Sources* 2012; 205: 377-384.
4. Halinen M., Rautanen M., Saarinen J. and et al. SOFC XII Performance of a 10 kW SOFC Demonstration Unit. *ECST* 2011; 35: 113-120.
5. Prasad D.H., Park S.Y., Ji H. and et al. Effect of steam content on nickel nano-particle sintering and methane reforming activity of Ni-CZO anode cermets for internal reforming SOFCs. *Appl Catal A-Gen.* 2012; 411-412: 160-169.
6. Appari S., Bauri R., Jayanti S. and et al. Deactivation and regeneration of Ni catalyst during steam reforming of

model biogas: An experimental investigation. *Int J Hydrogen Energy* 2014; 39: 297-304.

7. Yung M. M., Cheah S., Magrini-Bair K., Kuhn J.N. Transformation of sulfur species during steam/air regeneration on a Ni biomass conditioning catalyst. *ACS Catal.* 2012; 2: 1363-1367.

8. Zhu H., Wang W., Ran R. and et al. A new nickel-ceria composite for direct-methane solid oxide fuel cells. *Int J Hydrogen Energy* 2013; 38: 3741-3749.

9. Raberg L.B., Jensena M.B., Olsbye U. and et al. Propane dry reforming to synthesis gas over Ni-based catalysts: Influence of support and operating parameters on catalyst activity and stability. *J. Catal.* 2007; 249: 250-260.

10. Li Y., Wang X., Xie C. and et al. Influence of ceria and nickel addition to alumina-supported Rh catalyst for propane steam reforming at low temperatures. *Appl Catal A-Gen.* 2009; 357: 213-222.

11. Hulteberg C. Sulphur-tolerant catalysts in small-scale hydrogen production, a review. *Int J Hydrogen Energy* 2012; 37: 3978-3992.

12. Shashkova T.K., Kantserova M.R., Chedryk V.I. and et al. Methane oxidative conversion over the composites of Y- and Sc-stabilized zirconia based. *Polish journal of chemistry* 2008; 82: 371-376.

13. Орлик С.Н., Канцерова М.Р., Шашкова Т.К. и др. Влияние структурно-размерного фактора на каталитические свойства сложных оксидных композиций в реакциях окислительной конверсии метана Теорет. и эксперим. химия. – 2013. – 49, №1. – С. 20-31.

14. Pino L., Vita A., Cipitì F. and et al. Performance of Pt/CeO<sub>2</sub> catalyst for propane oxidative steam reforming. *Appl Catal A-Gen.* 2006; 306: 68-77.

15. Zalarayan B.S., Avci A.K., Unsan Z.O. and et al. Production of hydrogen over bimetallic Pt-Ni/δ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: I. Indirect partial oxidation of propane. *Appl Catal A-Gen.* 2005; 280: 181-188.

16. Kang J.S., Kim D.H., Lee S.D. and et al. Nickel-based tri-reforming catalyst for the production of synthesis gas. *Appl Catal A-Gen.* 2007; 332: 153-158.

17. Gorte R.J, Vohs J.M Novel SOFC anodes for the direct electrochemical oxidation of hydrocarbons. *J. Catal.* 2003; 216: 477 – 486.
18. Pino L., Vita A., Cipiti F. and et al. Catalytic performance of  $Ce_{1-x}Ni_xO_2$  catalysts for propane oxidative steam reforming. *Catal. Lett.* 2008; 122: 121-130.
19. Polychronopoulou K., Kalamaras C., Efstatiou A. Ceria-based materials for hydrogen production via hydrocarbon steam reforming and water-gas shift reactions. *Recent Patents on Materials Science* 2011; 4: 122-145.
20. Lakhapatri S.L, Abraham M.A Sulfur poisoning of Rh–Ni catalysts during steam reforming of sulfur-containing liquid fuels. *Catal Sci Technol* 2013; 3: 2755-2760.
21. Strohm J.J, Zheng J., Song C. Low-temperature steam reforming of jet fuel in the absence and presence of sulfur over Rh and Rh–Ni catalysts for fuel cells. *J. Catal.* 2006; 238: 309-320.
22. Barbato P.S., Landi G., Pirone R. and et al. Auto-thermal combustion of  $CH_4$  and  $CH_4$ – $H_2$  mixtures over bi-functional Pt-LaMnO<sub>3</sub> catalytic honeycomb. *Catal Today.* 2009; 147: s271 – s278
23. Губарени Е.В, Курилец Я.П, Соловьев С.А Влияние добавок  $La_2O_3$ ,  $CeO_2$  на активность и селективность катализаторов  $Ni-Al_2O_3$ /кордиерит в процессе паровой конверсии метана. *Теорет. и эксперим. химия* 2014; 50: 305-310.
24. Губарени Е.В, Курилец Я.П, Соловьев С.А Паровой риформинг C2–C4-алканов на катализаторах  $Ni-(CeO_2, La_2O_3)-Al_2O_3$ /кордиерит. *Теорет. и эксперим. химия.* 2016; 52: 321-327.
25. Канцерова М.Р, Орлик С.Н, Швець А.В Влияние состава оксидного покрытия и способа приготовления блочных катализаторов на их активность в реакции глубокого окисления метана. *Катализ в промышленности* 2014; 1: 8 – 14.
26. Губарени Є.В., С.О. Соловійов, С.М. Орлик, Я.П. Курилець Нікельвмісний катализатор для три-риформінгу метану Патент України на корисну модель №108461 Бюл. № 14 від 25.07.2016.
27. Wei Y., Wang H., He F. and et al.  $CeO_2$  as the oxygen carrier for partial oxidation of methane to synthesis gas in molten salts: Thermodynamic analysis and experimental investigation *J. Natural Gas Chem.* 2007; 16: 6-11.

## CATALYTIC AND RESOURCE CHARACTERISTICS OF COMPOSITES, THE PROTOTYPES OF SOFCS ANODES, IN THE PROCESSES OF $C_1$ - $C_4$ ALKANES OXIDATIVE REFORMING

M.R. Kantserova<sup>1</sup>, E.V. Gubareni, V.I. Chedryk<sup>1</sup>, S.M. Orlyk<sup>1</sup>, O.D. Vasylyev

Ni-containing composites based on 10Sc1CeSZ, as prototypes of SOFCs anode materials, showed high catalytic activity and stability in the processes of oxidative reforming of  $C_1$ ,  $C_4$  alkanes (methane tri-reforming and butane steam reforming), which simulate electrochemical oxidation of hydrocarbon fuels in the SOFC. Modification of Ni-10Sc1CeSZ composite with Cu and  $CeO_2$  increases its resistance to coke deposition, and doping with additives of platinum or palladium (0.1% wt) increases its resistance to  $H_2S$  poisoning. Developed catalysts with honeycomb structure Ni-( $CeO_2$ ,  $La_2O_3$ )- $Al_2O_3$ /cordierite are not inferior on activity and resource characteristics to known commercial catalysts (HT R 67 та ICI 57-7) and therefore can be used for oxidative reforming of hydrocarbon fuels in an external reformer-heat exchanger to improve the efficiency of SOFC.

# РОЗРОБКА ВИСОКОЕФЕКТИВНИХ МЕМБРАННО-ЕЛЕКТРОДНИХ БЛОКІВ НОВОГО ПОКОЛІННЯ ДЛЯ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНИХ ВОДНЕВО-ПОВІТРЯНИХ ПАЛИВНИХ ЕЛЕМЕНТІВ ТА БАТАРЕЙ НА ЇХ ОСНОВІ

Пірський Ю.К., Стезярянський Е.А, Панчишин Т.М., Крупеннікова О.С. Омельчук А.О.

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, 03142, м. Київ, просп. Академіка Палладіна, 32/34, e-mail: pirsky@ionc.kiev.ua

## Вступ

В області енергетики і транспорту в даний час існує ряд серйозних проблем, насамперед сировинних і екологічних. На частку зростання виробництва енергії і кількості транспортних засобів, припадає близько 60% шкідливих викидів в атмосферу. Основні викиди шкідливих компонентів виникають в результаті хімічних процесів горіння палива в парогенераторах і двигунах внутрішнього згорання. Сировинні та екологічні проблеми обумовлені характером використовуваних в даний час процесів перетворення енергії, тому основним напрямком вирішення може бути перехід на інші способи перетворення енергії, наприклад, електрохімічний. Електрохімічний спосіб перетворення енергії здійснюється в паливних елементах (ПЕ). Вперше про ПЕ в 1842 році повідомив англійський дослідник Гроув, який при проведенні 1839 електролізу води виявив, що після відключення зовнішнього струму в комірці генерується постійний струм [1].

У СРСР вперше стабільно працюючі лабораторні зразки воднево-кисневих паливних елементів були створені тільки на початку 1940-х рр. П. Спірідоновим і О.К. Давтян. У 1939 р П.М. Спірідонов у Фізико-хімічному інституті ім. Л.Я. Карпова [2] показав реальну можливість досягнення помітних швидкостей реакції (величини густини електричного струму на одиницю поверхні електродів) при використанні реакції окислення водню. О.К. Давтян в Енергетичному інституті ім. Г.М. Кржижа-

новського Академії наук СРСР отримав аналогічні дані не тільки для воднево-кисневого елемента, але також при використанні у високотемпературних елементах інших видів палива, зокрема окису вуглецю. Результати робіт О.К. Давтяна були викладені в опублікованій ним в 1947 р монографії [3]. З ім'ям Давтяна Оганеса Карапетовича пов'язаний розвиток робіт з паливними елементами. У 1962 в Одеському ОДУ ім. Мечникова під його керівництвом була створена проблемна науково-дослідна лабораторія ПЕ. У лабораторії були створені зразки воднево-кисневих ПЕ з лужним електролітом і однокіловатний електрохімічний генератор. В Інституті загальної та неорганічної хімії НАН України в 1972 році була написана монографія С.В. Волковим, В.Д. Присяжним "Холодне горіння" [4], в якій на той момент були чудово описані різні типи і конструкції ПЕ і їх термодинаміка.

Паливний елемент являє собою електрохімічний пристрій для прямого перетворення хімічної енергії палива в електричну. В результаті хімічної реакції відновник і окисник безперервно надходять до електродів ПЕ ззовні. Продукти реакції безперервно виводяться з паливного елемента. Процес генерації електроенергії з ПЕ коротший, та не містить втрат, пов'язаних з перетворенням хімічної енергії.

Структура всіх типів паливних елементів схожа між собою: елемент містить два електроди, розділених електролітом. Електрод на який надходить відновник (наприклад, водень), називається анодом, другий електрод на який

надходить окислювач (наприклад, кисень), називається катодом. Обидва електроди повинні пропускати газ або рідину, тому вони мають пористу структуру, такий електрод називається газодифузійним шаром (ГДШ). У паливних елементах на основі полімерно-електролітної мембрани основним компонентом є мембранно-електродний блок (МЕБ), який містить газодифузійний шар, каталітичний шар і полімерно-електролітну мембрану (ПЕМ). Полімерно-електролітна мембрана або, як по іншому її називають іонопровідна мембрана, виконує функцію провідника протонів від анода до катода, а також розділяє гази для запобігання змішування водню і кисню. Тому електроліт повинен бути непроникний для газів, але при цьому повинен володіти хорошою протонною провідністю. Каталітичний шар в МЕБ розташований між ГДШ і мембраною. У паливного елемента в зібраному вигляді, МЕБ затискається між двома графітовими блоками, в яких є канали для подачі газів, що мають форму серпантину (рис. 1).

У воднево-кисневому ПЕ на основі полімерного електроліту водень окислюється на анодній стороні, далі утворюються протони, які через полімерну мембрану переходять до катода, де протікає реакція відновлення кисню.

Як було описано вище, продуктом цієї реакції є вода, яка в ПЕ утворюється на катоді. Якщо використовується електроліт, який проводить іони кисню (або карбонат), то вода утворюється на анодній стороні. Такий процес відбувається у високотемпературних ПЕ.

В останні кілька років, найбільшу увагу привернули до себе паливні елементи на основі полімерного електроліту, завдяки високій ефективності, високій густині потужності і низьким робочим температурам. Перераховані характе-

ристики роблять ПЕ вельми привабливими для використання в автомобілях, в якості стаціонарних джерел, а також в різних портативних пристроях.

Одними з основних компонентів систем з ПЕ, що визначають ефективність їх роботи, є електрокаталізатори [5]. Прогрес в області розробки електрохімічних пристроїв з ПЕ в значній мірі визначається роботами по створенню високоактивних і стабільних каталітичних наноматеріалів. Як відомо, питома активність наночастинок платини на вуглецевому носії залежить від їх дисперсності [6-12]. Як правило, зниження розміру часток дозволяє збільшити питому активну поверхню електрокаталізаторів [5], проте мінімальний розмір часток обмежений їхньою стабільністю. Зокрема, проведені дослідження [10-13] дозволяють рекомендувати розмір часток близько 1–5 нм. Отже, методика синтезу електрокаталізаторів на носії повинна забезпечувати отримання високодисперсних рівномірно розподілених на поверхні носія нанорозмірних частинок.

Серед різних способів синтезу металевих каталізаторів на вуглецевому носії найчастіше використовують методи хімічного відновлення, коли на поверхню носія осаджують металовмісний прекурсор, який потім відновлюється до металевих наночастинок. В цьому випадку необхідно оптимізувати ряд параметрів, таких як тип прекурсора, відновника, добавок, а також умови синтезу [14-25]. Найбільш ефективними способами синтезу електрокаталізаторів в водній фазі слід вважати методи, де сорбція і відновлення каталітичних частинок на вуглеці протікають одночасно. Зокрема, перспективним вважається так званий “поліол”-метод (відновлення етиленгліколем) [17, 20, 26, 27]. Цей метод передбачає приготування емульсії, що складається з етиленгліколю, прекурсора і вуглецевого носія, яка спочатку витримується при кімнатній температурі, а потім нагрівається і витримується при підвищеній температурі певний час. При таких умовах відбувається часткова сорбція прекурсора з подальшим відновленням як сорбованого прекурсора, так і того, який знаходиться в розчині (з наступною сорбцією частинок каталізатора на носії). Слід зазначити, що етиленгліколь є досить слабким відновником, однак він має

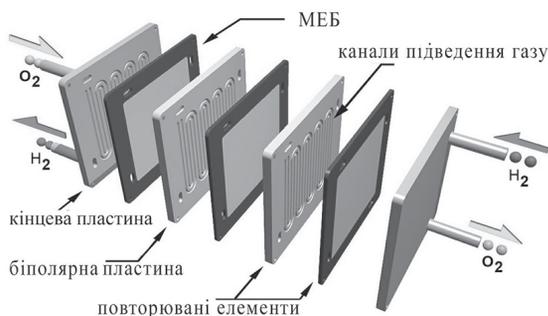


Рис. 1. Конструкція батареї ПЕ

високу в'язкість і певні поверхневі властивості. Отже, він може бути використаний не тільки в якості відновника, а й як середовище відновлення (розчинник), що дозволяє виключити автокаталітичний ріст та агрегацію синтезованих наночастинок. Ця особливість була покладена в основу модифікованого методу синтезу, застосованого в даній роботі. Відмінність запропонованого методу від описаного вище полягає в використанні в якості основного відновника не етиленгліколю, а більш сильного відновника – формальдегіду [26, 27]. Синтезовані за такою методикою електрокаталізатори були досліджені на предмет структурних і електрохімічних властивостей. Отримано вольтамперні характеристики МЕБ на основі синтезованих електрокаталізаторів в складі електролізера води, паливного елемента і оборотного елемента з ПЕ.

### Експериментальна частина

Структура синтезованих електрокаталізаторів була досліджена методами рентгенофазової спектроскопії та електронної мікроскопії. Дифрактограми каталізаторів отримували за допомогою рентгенівського дифрактометра ДРОН-3М у  $\text{CuK } \alpha$  – випромінюванні, напрузі 30 кВ, струмі 20 мА, крок сканування по куту  $\Delta 2\theta = 0,04$ ,  $\tau = 3$  с, які є характерними для нанодисперсної платини. Просвічуючі мікрофотографії  $\{\text{Pt}(20\%)/\text{XC72}\}$  каталізатора отримані на LeoSupra 50 VP6 при напрузі збільшення 5 кВ. Скануюча мікроскопія буда проведена за допомогою мікроскопа JEOL JSM-6700F.

Отримані електрокаталізатори відновлення кисню на основі платини досліджували, за допомогою електрохімічних вимірювань, на модельному “плаваючому” газодифузійному електроді [28]. Струм реєстрували мультиметром UNI-T UT-71. В якості електрода порівняння служив  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  електрод.

Для оцінки електрокаталітичної активності синтезованих каталізаторів були виготовлені і випробувані МЕБ. Випробування МЕБ проводились в складі паливного елемента. Анодні і катодні каталітичні шари наносилися на газодифузійні шари методом розпилення за допомогою аерографа. При нанесенні композиції на основі  $\text{Pt}20/\text{Vulcan XC-72}$  в неї додавалося 15 мас.% полімеру Nafion D521. Каталітичні

композиції піддавали гомогенізації в ультразвуковій мішалці протягом 10-15 хв і розпилювали з проміжною сушкою шарів. Формування МЕБ здійснювалося методом гарячого пресування мембрани з газодифузійними електродами з нанесеними на них каталітичними композиціями при температурі 120 °С і тиску 50  $\text{кг}/\text{см}^2$  протягом 5 хв. Для газодифузійних електродів використовували вуглецевий папір марки Toray 060.

### Результати та обговорення

Ефективність каталізаторів прямо залежить від розміру і кількості активних центрів на поверхні каталізатора. Щоб забезпечити велику площу поверхні і якнайбільшу кількість активних центрів, рідкісні і дорогі компоненти, такі як платина, осаджують на розвинену поверхню сажі XC-72. Також багато досліджень платинових і платиновмісних каталізаторів фокусуються на розмірах частинок платини, їх розподіленні та впливі цих факторів на активність каталізаторів [29-31]. В літературі представлено широкий спектр різних підходів до отримання нанорозмірної платини на вуглецевій сажі, і різні методи показують різні результати по розмірах та розподіленню. До того ж, висока температура, складне технічне забезпечення, складний процес управління, а також спеціальні умови, необхідні для них, вимушують дослідників шукати більш прості, швидкі і ефективні методи отримання нанорозмірних каталізаторів.

Одним з таких методів, застосованих в роботі, був “поліол” – метод [32]. Розроблено декілька методик синтезу  $\text{Pt}/\text{C}$  каталізаторів. В їх основі лежить модифікований “поліол” – метод. Для синтезу каталізаторів використовувались різні середовища (етиленгліколь, диметилсульфоксид), різні відновники (боргідрид натрію, формальдегід) та різні способи перебігу реакції (витримання на водяній бані, мікрохвильова обробка (МХО)). Типовий спосіб приготування електрокаталізаторів показаний на прикладі  $\text{Pt}/\text{C}$  електрокаталізатора на основі етиленгліколю та формальдегіду.

Для приготування  $\text{Pt}$ -електрокаталізаторів брали 100 мг окисленої XC-72 диспергували в 10 мл етиленгліколю протягом 60 хвилин в колбі зі шліфом за допомогою ультразвукової

мішалки. В цю суміш додавали 1,35 мл розчину  $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$  і диспергували в ультразвуковій ванні ще 60 хвилин. Отриману дисперсію нейтралізували розчином 1М КОН. Доводили рН дисперсії до 9-11, рН перевіряли, переносячи краплю розчину на індикаторний папір за допомогою скляної палички. Було додано  $\sim 3$  мл 1М КОН. Отриману суміш диспергували ще 30 хв. Ставили суміш в скляний реактор з водяним холодильником на нагрівання на водяну баню та магнітну мішалку з нагрівом. При досягненні температури  $75^\circ C$  додавали по краплях 35 мл формальдегіду. Температуру міряли термопарою та мультиметром UNI-TUT-71. Витримували суміш 3-4 години при температурі  $95^\circ C$ . Після охолодження суміші заливали її дистильованою водою в 1л стакані і ставили на відстоювання. Через 24 години зливали верхній прозорий шар води і повторювали операцію 5-6 разів. Потім залишки рідини випарували на водяній бані у фарфоровій чашці.

Отримані електрокаталізатори відновлення кисню на основі платини досліджували, за допомогою електрохімічних вимірювань, на модельному "плаваючому" газодифузійному електроді [61] в електрохімічній комірці з розділеними катодним і анодним просторами при температурі  $20^\circ C$ , на потенціостаті ПІ-50-1.1 в 0,5М розчині  $H_2SO_4$ . Струм реєстрували мілівольтміліамперметром М-2020. В якості електрода порівняння служив  $Ag/AgCl$  електрод.

"Плаваючий" газодифузійний електрод мав форму таблетки діаметром 10 мм, щільністю  $0,95 \text{ г/см}^3$  і товщиною 1 мм виготовлену з гідروفобізованої 30% політетрафторетіленом сажі П-803 {П-803 + 30% ПТФЕ} вагою 300 мг, спресовану під тиском  $25 \text{ кгс/см}^2$ , в яку був впресовано нікелевий дротяний струмовідвід. На поверхню електрода наносили моношар частинок діаметром 20 мкм дрібнодисперсного досліджуваного каталізатора в кількості не більше  $1 \text{ мг/см}^2$ , який підпресовували тиском  $50 \text{ кгс/см}^2$ . На електропровідній пористій основі каталізатор тримався за рахунок сил адгезії. Кількість досліджуваного каталітично активного матеріалу визначали за рахунок збільшення ваги до і після підпресування порошку.

На рис. 2. приведені типові поляризаційні криві каталізаторів, синтезованих з використанням етиленгліколю та формальдегіду. Ката-

лізатори були отримані двома методиками (МХО та високотемпературна обробка) з використанням етиленгліколю в якості розчинника та формальдегіду в якості відновника. Кінетичні параметри електрокаталітичного відновлення кисню на електрокаталізаторах з платини отриманих різними способами приведені в таблиці 1.

Структура поверхні зразків (рис. 3) вивчалась за допомогою скануючого електронного мікроскопа JSM-6700F (JEOL, Японія) в ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України. Зйомка проводилась при прискорюючій напрузі 15 кВ струмі зонду  $0,75 \cdot 10^{-10} \text{ А}$  і діаметрі зонду 1 мкм. На рисунках показано, що отримані електрокаталізатори нанодисперсні, розміри частинок знаходяться в межах 100 нм. Мікрофотографії електронної мікроскопії синтезованого {Pt(20%)/XC72} каталізатора отримані на LeoSupra 50 VP6 при напрузі збільшення 5 кВ представлено на рис. 4.

На мікрофотографіях (рис. 4) видно, що частки платини розміром 2–5 нм закріплені на поверхні сажі яка має розмір частинок 50 нм.

Проведено термогравіметричний аналіз каталізатора. Наважку 50 мг каталізатора з платиною було термооброблено в атмосфері повітря при  $800^\circ C$ . Маса продуктів піролізу складала 10 мг, що відповідає 20% платини. Це свідчить про повне осідання платини на сажу та отримання Pt(20%)/XC72. Рентгенофазовий аналіз каталізатора проведений за допомогою рентгенівського дифрактометра ДРОН-3М показав, що в зразку присутня платина. Розширення в

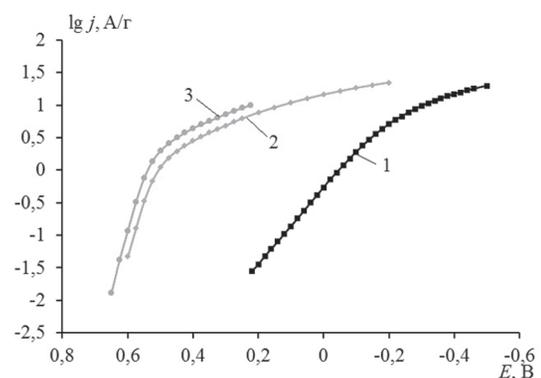


Рис. 2. Вольтамперні потенціостатичні криві Pt/XC-72 каталізаторів відновлення кисню, синтезованих з використанням етиленгліколю та формальдегіду, знятих в 0,5М  $H_2SO_4$  при  $20^\circ C$  на сажі + 30% ПТФЕ (1): Етиленгліколь + Формальдегід (2), Етиленгліколь + Формальдегід + МХО (3)

Кінетичні параметри електрокаталітичного відновлення кисню на електрокаталізаторах з платиною отриманих різними способами в 0,5М розчині  $H_2SO_4$

№	Каталізатор	$E_{st}$ , В	$dE/dlgj$ , мВ		$j_0$ , А/г
			$b_1$	$b_2$	
1	Етиленгліколь + Ет. Спирт + $NaBH_4$	0,696	62	100	$3.1 \cdot 10^{-3}$
2	ДМСО + Формальдегід + Ет. Спирт (для промивки)	0,742	75	109	$6.3 \cdot 10^{-3}$
3	Етиленгліколь + формальдегід + мікрохв. обробка	0,689	57	140	$3.3 \cdot 10^{-3}$
4	ДМСО + Формальдегід + мікрохв. обробка	0,534	44	160	$1.3 \cdot 10^{-2}$
5	ДМСО + Формальдегід	0,623	67	170	$7.9 \cdot 10^{-3}$
6	Етиленгліколь + Формальдегід	0,620	61	110	$2.0 \cdot 10^{-2}$
7	ДМСО + $NaBH_4$	0,682	53	160	$1.0 \cdot 10^{-3}$
8	Етиленгліколь + мікрохв. обробка	0,660	44	92	$7.9 \cdot 10^{-3}$

основі піків говорить про те, що платина нанодисперсна.

Таким чином було випробувано та досліджено 7 методик синтезу наноструктурних Pt/C платинових електрокаталізаторів відновлення кисню. Електрокаталізатори отримані “поліол” – методом мали найбільші каталітичні характеристики в реакції електровідновлення кисню. Показано, що склад рідкої фази а також методи

синтезу впливають на кінцеві характеристики отримуваних наноструктурних Pt/C електрокаталізаторів для воднево-кисневих ПЕ. Імовірно, що при використанні різних методик синтезу утворюються наночастинки різного розміру, що впливає на каталітичну активність електрокаталізаторів. При недостатньому очищенні наноструктурних електрокаталізаторів їхні характеристики погіршуються внаслідок закривання активних центрів на поверхні сажі або внаслідок склеювання дрібних наночастинок в більш великі (агломерація), що призводить до зменшення ефективної площі поверхні.

З таблиці видно, що розраховані кінетичні тафелеві кути нахилу найкращих отриманих електрокаталізаторів відновлення з використанням етиленгліколю та формальдегіду мають  $b_1 = 61$  мВ,  $b_2 = 110$  мВ, струм обміну  $j_0 = 2.0 \cdot 10^{-2}$  А/г.

На основі розрахунків та літературних даних визначено загальні принципи геометрії біполярних пластин (БП). Пластини для всіх типів розроблених водень повітряних паливних елементів і батарей є прямокутником. Уздовж їх великих плоских сторін проходять магістральні газові канали. Уздовж однієї пари протилежних сторін проходять вхідна і вихідна магістралі для кисню повітря, а вздовж іншої – для палива (водню). Одна сторона біполярної пластини відповідає за струмомознімання і газорозподіл з катодного боку мембранно-електродного блоку, а друга – з анодного.

На катодній стороні біполярної пластини зроблені поперечні вибірки в пластині. Вони призначені для подачі кисню повітря і відведення води, яка буде утворюватися в процесі

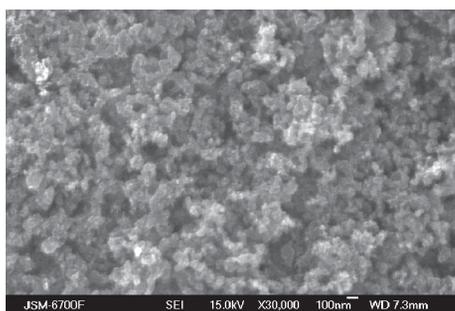


Рис. 3. Растрова мікрофотографія нанодисперсного Pt/XC-72 електрокаталізатора. Структура поверхні зразка при  $\times 30000$

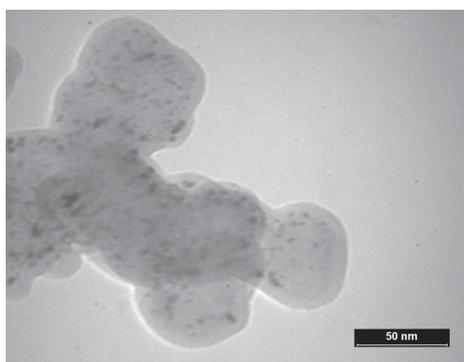


Рис. 4. Мікрофотографія Pt/XC-72 електрокаталізатора, знята за допомогою просвічуючої електронної мікроскопії

роботи паливного елемента. Передбачається примусова подача повітря шляхом установки вентилятора необхідного розміру.

На анодній стороні біполярної пластини основну площу займають газові канали, які з'єднують магістральні канали. Поблизу магістральних каналів були зроблені вибірки під герметизуючі силіконові прокладки, що забезпечують герметичне проходження газового потоку.

У батареях малої потужності 10–100 Вт здійснюється прямоточне підведення водню, в той час як для виготовлення БП ПЕ високих потужностей застосували підведення газу по каналах серпантину. Товщини БП пластин від 3 до 5 мм.

На основі конструкторської документації біполярні пластини були виготовлені з графіту високої щільності. Для виготовлення біполярних пластин використовувалася методика тривимірного фрезерування в лабораторних умовах на 500 Вт міні верстаті “CNC 3040 Z-D 500W” з ЧПУ, який здатний виконувати гравірувальні роботи на графіті високої щільності. Міні верстат оснащений пристосуванням для видалення графітового пилю за допомогою промислового пилососу типу “Циклон”.

На основі розроблених комплектуючих були зібрані зразки воднево-повітряних батарей паливних комірок. На рис. 5. показаний загальний вид діючої воднево-повітряної батареї паливних комірок на 5 Вт. Її характеристики наступні: кількість комірок – 9, потужність – 5 Вт, робочі характеристики – 5В/1А, активні реактанти –  $H_2$  і  $O_2$  повітря, робоча температура – 5-30 °С, максимальна температура – 55 °С, потік водню 90 мл/хв, початок роботи – менше 30 с, необхідна чистота водню 99,995%  $H_2$ , електрокаталізатори на катоді {Pt (20%)/XC72} (Pt = 0,5 мг/см<sup>2</sup>) та на аноді {Pt (20%)/XC72} (Pt = 2,0 мг/см<sup>2</sup>).

### Висновки

Розроблено спосіб приготування наноструктурних катодних електрокаталізаторів відновлення кисню і анодних {Pt(20%)/XC72} окислення водню. Показано, що склад рідкої фази а також методи синтезу впливають на кінцеві характеристики отримуваних наноструктурних Pt/C електрокаталізаторів для воднево-кисневих ПЕ. Електрокаталізатори отри-

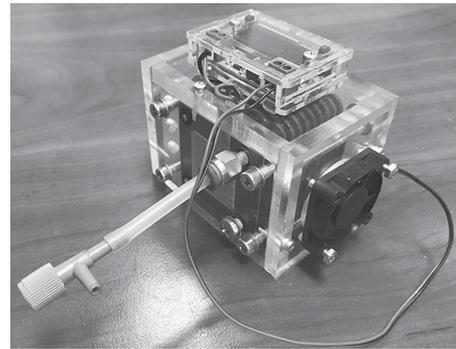


Рис. 5. Діюча воднево-повітряна батарея паливних комірок на 5 Вт

мані поліол-методом мали найбільші каталітичні характеристики в реакції електровідновлення кисню. Імовірно, що при використанні різних методик синтезу утворюються наночастинки різного розміру, що впливає на каталітичну активність електрокаталізаторів. При недостатньому очищенні наноструктурних електрокаталізаторів їхні характеристики погіршуються внаслідок закривання активних центрів на поверхні сажі або внаслідок склеювання дрібних наночастинок в більш великі (агломерація), що призводить до зменшення ефективної площі поверхні.

Розроблено аерографічний метод нанесення каталітичного чорнила на протонпровідну мембрану або на газодифузійні шари аерографом, який ефективно впливає на формування каталітичного шару в мембрано-електродному блоці паливного елемента та на його електрохімічні характеристики та дозволяє створювати мембранно-електродні блоки необхідної потужності. Досліджено залежність характеристик МЕБ від таких параметрів як кількість гідрофобізатора (тефлону) в каталітичному чорнилі, температура обробки МЕБ та від процентного вмісту платини в електрокаталізаторі. Визначено оптимальні параметри для отримання високоактивних МЕБ.

Розроблена елементна база батареї ПЕ на 10 Вт, 100 Вт і 200 Вт. До неї відносяться мембранно-електродні блоки і біполярні струмові колектори, герметизуючі прокладки і конструкторські деталі батареї ПЕ. На основі конструкторської документації, біполярні пластини були виготовлені з графіту високої щільності в необхідній кількості. Для виготовлення біполярних пластин та основних деталей конструкцій бата-

рей використовувалася методика тривимірного фрезерування в лабораторних умовах на 500 Вт міні верстаті “CNC 3040 Z-D 500W” з ЧПУ.

Створено макет дослідного зразка воднево-повітряної паливної батареї на 5 Вт і розроблені методи дослідження характеристик по виявленню технологічних факторів, що впливають на енергетичні характеристики воднево-повітряної паливної батареї. Характеристики воднево-повітряної батареї паливних комірок наступні: кількість комірок – 9, потужність – 5 Вт, робочі характеристики – 5В/1А, активні реактанти –  $H_2$  і  $O_2$  повітря, робоча температура – 5-30 °С, максимальна температура – 55 °С, потік водню 90 мл/хв, початок роботи – менше 30 с, необхідна чистота водню 99,995%  $H_2$ , електрокаталізатори на катоді {Pt (20%)/XC72} (Pt = 0,5 мг/см<sup>2</sup>) та на аноді {Pt (20%)/XC72} (Pt = 2,0 мг/см<sup>2</sup>).

## REFERENCES

### [СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ]

1. Grow W.R. Letter from Sir William Grove to Michael Faraday (22.10.1842) // *The Correspondence of Michael Faraday by Michael Faraday Frank A J L James/ Published by The institution of electrical engineers, London United Kingdom/ -1996, Letter 1441-1442.*
2. Фрумкин. А. Н. “Советская наука”, 1941, № 3, стр. 37.
3. Давтян О. К. Проблема непосредственного преобразования химической энергии топлива в электрическую. – М.: Изд-во АН СССР. – 1947. – 237 с.
4. Волков С.В., Присяжний В.Д. Холодне горіння. Київ: Наук. думка, 1972. 176 с.
5. T.R. Ralph and M.P. Hogarth, *Catalysis for Low Temperature Fuel Cells, Part I: The Cathode Challenges, Platinum Metals Review, Vol. 46, No. 1, pp.3–14, 2002.*
6. Yan, Q., and Wu, J. (2008), *Modeling of Single Catalyst Particle in Cathode of PEM Fuel Cells. Energy. Conversion and Management, 49, 2425-2433.*
7. Kinoshita K. *Small-Particle Effects and Structural Considerations for Electrocatalysis. Modern Aspects of Electrochemistry. 1982. Vol. 14. P. 557–637.*
8. Mukerjee S. *Particle size and structural effects in platinum electrocatalysis. Journal of Applied Electrochemistry. 1990. Vol. 20. P. 537–548.*
9. Cheng, X., Yi, B. Y., Han, M., Zhang and et al. *Investigation of platinum utilization and morphology in catalyst layer of polymer electrolyte fuel cells. J. Power Sources 79, 199. pp. 75-81.*
10. Kinoshita, K. *Particle size effects for oxygen reduction on highly dispersed platinum in acid electrolytes. J. Electrochem. Soc.; 1990. 137, 845–848.*
11. Yano H., Inukai J., Uchida H. and et al. *Particle-size effect of nanoscale platinum catalysts in oxygen reduction reaction: an electrochemical and <sup>195</sup>Pt EC-NMR study. Physical Chemistry Chemical Physics; 2006. Vol. 8. P. 4932–4939.*
12. Sattler M.L., Ross P.N. *The surface structure of Pt crystallites supported on carbon black. Ultramicroscopy. 1986. Vol. 20. P. 21–28.*
13. 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. Vol. 173. P. 891–908.*
14. Verde Y., Alonso G., Ramos V. and et. al. *Pt/C obtained from carbon with different treatments and (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> as a Pt precursor App. Catalysis A: General. 2004. Vol. 277. P. 201–207.*
15. Min M., Park C., Kim H. and et. al. *Nano-fabrication and characterization of new conceptual platinum catalysts for low temperature fuel cells. Electrochimica Acta. 2006. Vol. 52. P. 1670–1675.*
16. Zeng J., Lee J.Y., Zhou W. *Activities of Pt/C catalysts prepared by low temperature chemical reduction methods. Appl. Catalysis A: General. 2006. Vol. 308. P. 99–104.*
17. Zhao J., Chen W., Zheng Y., Li X., Xu Z. *Microwave polyol synthesis of Pt/C catalysts with size-controlled Pt particles for methanol electrocatalytic oxidation // J. Mater. Sci. 2006. Vol. 41. P. 5514–5518.*
18. Guo J.W., Zhao T.S., Prabhuram J. and et. al. *Preparation and the physical/electrochemical properties of a Pt/C nanocatalyst stabilized by citric acid for polymer electrolyte fuel cells. Electrochimica Acta. 2005. Vol. 50. P. 1973–1983.*
19. Kim H., Park J.-N., Lee W.-H. *Preparation of platinum-based electrode catalysts for low temperature fuel cell. Catalysis Today. 2003. Vol. 87. P. 237–245.*
20. Oh H.-S., Oh J.-G., Hong Y.-G. and et. al. *Investigation of carbon-supported Pt nanocatalyst preparation by the polyol process for fuel cell applications. Electrochim. Acta. 2007. Vol. 52. P. 7278–7285.*
21. Zignani S.C., Antolini E., Gonzalez E.R. *Evaluation of the stability and durability of Pt and Pt–Co/C catalysts for polymer electrolyte membrane fuel cells. J. Power Sources. 2008. Vol. 182. P. 83–90.*
22. Selvarani G., Sahu A.K., Choudhury N.A. and et. al. *A phenyl-sulfonic acid anchored carbon-supported platinum catalyst for polymer electrolyte fuel cell electrodes. Electrochim. Acta. 2007. Vol. 52. P. 4871–4877.*
23. Sarma L.S., Lin T.D., Tsai Y.-W. and et. al. *Carbon-supported Pt–Ru catalysts prepared by the Nafion stabilized alcohol-reduction method for application in direct methanol fuel cells. J. Power Sources. 2005. Vol. 139. P. 44–54.*
24. Escudero M.J., Hontanon E., Schwartz S. and et. al. *Development and performance characterisation of new electrocatalysts for PEMFC. J. Power Sources. 2002. Vol. 106. P. 206–214.*
25. Verde Y., Alonso-Nunez G., Miki-Yoshida M. and et. al. *Active area and particle size of Pt particles synthesized from (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> on a carbon support. Catalysis Today. 2005. Vol. 107–108. P. 826–830.*
26. Григорьев С. А., Лютикова Е. К., Притуленко Е. Г. и др. *Разработка и исследования наноструктурных анодных электрокаталитаторов на основе палладия для водородных топливных элементов с твердым полимерным электролитом. Электрохимия. 2006. Т. 42. С. 1393–1396.*
27. Grigoriev S.A., Millet P., Fateev V.N. *Evaluation of carbon-supported Pt and Pd nanoparticles for the hydrogen evolution reaction in PEM water electrolyzers. J. Power Sources. 2008. Vol. 177. P. 281–285.*

28. Bing Li, Jinli Qiao, Junsheng Zheng, and et. al. Carbon-supported Ir—V nanoparticle as novel platinum-free anodic catalysts in proton exchange membrane fuel cell. *J. Hydrogen Energy*. – V.34. – 2009.-P.5144-5151.
29. Armadi I.S., Wang Z.L., Green T.C. and et. al. Shape-Controlled Synthesis of Colloidal Platinum Nanoparticles. 1996. *Science* 272:1924-6
30. Takahiro Suzuki, Shohji Tsushima, Shuichiro Hirai. Fabrication and performance evaluation of structurally-controlled PEMFC catalyst layers by blending platinum-supported and stand-alone carbon black. *Journal of Power Sources*, Volume 233, 1 July 2013, Pages 269-276.
31. Mariano M. Bruno, Federico A. Viva, M. and et. al. Platinum supported on mesoporous carbon as cathode catalyst for direct methanol fuel cells. *Journal of Power Sources*, Volume 278, 15 March 2015, Pages 458-463.
32. Hyung-Suk Oh, Jong-Gil Oh, Hansung Kim. Modification of polyol process for synthesis of highly platinum loaded platinum-carbon catalysts for fuel cells. *Journal of Power Sources*, Volume 183, Issue 2, 1 September 2008, Pages 600-603
33. Штейнберг Г.В., Кукушкина И.А., Багоцкий В.С. и др. Исследование кинетики восстановления кислорода на дисперсных углеродистых материалах. *Электрохимия*. – 1979. – Т.15. – № 4. – С.527-532

## DEVELOPMENT OF HIGH-EFFICIENT MEMBRANE ELECTRODE ASSEMBLES OF A NEW GENERATION FOR LOW TEMPERATURE HYDROGEN-AIR FUEL BATTERIES

Pirskyy Yu.K., Stezeryanskii E.A., Panchyshyn T.M., Krupennikova O.S. Omel'chuk A.O.

The purpose of this work is the development of technological recommendations for the manufacture of membrane-electrode assemblies of fuel cells with proton-conducting membranes and the research of their electrical and energy characteristics. Research methods are potentiostatic and potentiodynamical voltammetry (research of kinetics and electrocatalytic properties of electrocatalysts and membrane-electrode assemblies). A prototype model of a 5W hydrogen-air fuel cell battery has been developed and methods have been developed to investigate the characteristics of the identification of technological factors affecting the energy performance of a hydrogen-air fuel cell. Characteristics of the developed battery: number of fuel cells - 9; power - 5W; performance - 5V/1A; active reagents - H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> air; operating temperature from 5 to 30 °C; maximum temperature - 55°C; hydrogen flow 90 ml/min; start of work - less than 30s; The purity of hydrogen is 99.995% H<sub>2</sub>. Electrocatalysts: on the cathode {Pt (20%)/XC72} (Pt = 0.5 mg/cm<sup>2</sup>); on the anode {Pt (20%)/XC72} (Pt = 2.0 mg/cm<sup>2</sup>).

# КАРБОНІЗОВАНІ СО-N-C ЕЛЕКТРОКАТАЛІЗАТОРИ ВІДНОВЛЕННЯ КИСНЮ НА ОСНОВІ АЗОТВІСНИХ СПРЯЖЕНИХ ПОЛІМЕРІВ ТА НАНОРОЗМІРНИХ ВУГЛЕЦЕВИХ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНИХ ПАЛИВНИХ КОМІРОК

Я.І. Курись, О.О. Парійська, В.Г. Кошечко, В.Д. Походенко

Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України,  
03028, м. Київ-28, пр. Науки, 31, kurys@inphyschem-nas.kiev.ua

Функціонування низькотемпературних паливних комірок, в т.ч. з твердополімерним електролітом, вимагає застосування в них електрокаталізаторів окиснення палива (водню) та відновлення окиснювача (кисню). Електрокаталізатори на основі платини або її сплавів вважаються найбільш ефективними у зазначених процесах, але обмежені ресурси Pt та її висока вартість призводить до того, що застосування Pt-каталізаторів є одним з головних бар'єрів для комерційного масового ринку паливних комірок [1, 2]. Особливо це стосується електрокаталізаторів катодного процесу, оскільки повільна реакція відновлення кисню потребує набагато більшого вмісту платини в каталізаторі, ніж швидке окиснення водню на аноді. Саме тому, пошук ефективних електрокаталізаторів реакції відновлення кисню (РВК), що не містять благородних металів, є актуальним завданням, що обумовлює численні дослідження в цьому напрямі [1-8].

Незважаючи на досягнутий значний прогрес у розробці недорогих каталізаторів РВК, що не містять благородні метали, їхні функціональні характеристики (невисокі стабільність та/або каталітична активність) все ще потребують подальшого вдосконалення, щоб задовольняти вимогам для практичних застосувань. Серед запропонованих електрокаталізаторів РВК, які не містять благородних металів і відзначаються достатньо високими функціональними характеристиками у РВК, можна відзначити термооброблені азотвмісні макроциклічні комплекси

Со і Fe [9, 10]; халькогеніди, нітриди і карбіди d-металів [10]; доповані азотом вуглецеві нанотрубки і графени [11, 13], а також так звані Me-N-C каталізатори (Me = Fe та/або Со), які зазвичай одержують високотемпературною обробкою різних азотвмісних органічних сполук, нанорозмірних вуглецевих матеріалів і солей заліза та/або кобальту [1, 3-6]. Останні розглядаються як перспективна альтернатива традиційним електрокаталізаторам на основі платини, завдяки їх високій активності у РВК та стабільності в умовах функціонування паливної комірки.

Для створення Me-N-C каталізаторів використання азотвмісних спряжених полімерів (N-СП) як джерела азоту має важливу перевагу, оскільки дозволяє за рахунок їх макромолекулярної структури забезпечити рівномірний розподіл атомів азоту в частково графітізованій вуглецевій матриці [6]. Але застосування N-СП при формуванні даного класу електрокаталізаторів зазвичай обмежується поліаніліном (ПАНі) або поліпіролом (ППі), причому поряд з безпосередньо полімером [13-17], можливо використання суміші відповідного мономеру з окисником (за умови її попередньої витримки в часі перед карбонізацією) [6, 18-20], що дозволяє спростити процес одержання Me-N-C каталізаторів.

Окрім умов формування Me-N-C наносистем, типу сполук-донорів азоту та природою d-металу, варіювання вуглецевого компоненту в таких каталізаторах також може впливати на

їхні електрохімічні властивості та призводити до зміни функціональних характеристик. В останні роки показна перспективність використання в електрокатализаторах РВК графенових матеріалів, завдяки притаманним їм високій електропровідності і площі поверхні, корозійній стійкості в процесі функціонування паливних комірок, а також здатності забезпечувати рівномірний розподіл каталітично активних наночастинок [21]. В той же час, відомості з використання комбінації N-СП – графеновий матеріал при створенні саме Me-N-C каталізаторів РВК у науковій літературі є досить обмежені, незважаючи на привабливість таких систем.

Мета даної роботи полягала в одержанні нових Co-N-C електрокатализаторів відновлення кисню на основі N-СП (структурних аналогів PANi та PPI) та з'ясування впливу умов формування, типу використаних N-СП та нанорозмірного вуглецевого матеріалу на склад та будову Co-N-C електрокатализаторів, а також на ефективність прояву ними активності у РВК в кислому електроліті.

### **Одержання та електрохімічні властивості Co-N-C електрокатализаторів РВК, сформованих на основі азотвмісних спряжених полімерів та ацетиленової сажі**

Одними з перспективних N-СП для створення Me-N-C каталізаторів РВК є поліфенілендіаміни, які є більш насиченими атомами азоту в порівнянні з структурним аналогом – PANi, а також мають більшу термостабільність, що може сприяти меншій втраті азоту в процесі їх піролізу [22, 23]. В той же час, для отримання Co-N-C електрокатализаторів РВК застосовувався лише полі-о-фенілендіамін [24], а можливість використання системи фенілендіамін–окислювач досі не розглядалася, хоча відомо [23], що полімеризація о-, м- і п-фенілендіамінів в присутності, наприклад, персульфат амонію (ПСА) [25] є досить ефективною. З огляду на це, нами вивчена можливість отримання Co-вмісних N-C електрокатализаторів РВК, з використанням як попередньо отриманого полі-м-фенілендіаміну (ПМФДА), так і суміші м-фенілендіаміну з ПСА, а також розглянуто вплив компонентів реакційної суміші, що

використовувалися при формуванні Co-N-C композитів, і співвідношень між ними на склад таких електрокатализаторів та їх активність у РВК в кислому електроліті [26].

Композити Co-<sub>пол</sub>-N-C, де в якості донора азоту використовували попередньо отриманий полімер – ПМФДА, одержували гомогенізуючи суміш ПМФДА, ацетиленової сажі і  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  у 1 М НСІ (шляхом ультразвукового диспергування), з подальшим її упарюванням та проведенням термообробки сухого залишку в трубчастій печі при 800°C (2 год, інертна атмосфера). При цьому масове співвідношення полімер: сажа варіювалося від 1:5 до 5:1, при незмінному вмісті  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  (10% Co від сумарної маси ПМФДА і сажі в реакційній суміші). Отримані шляхом карбонізації композити Co-<sub>пол</sub>-N-C обробляли 0,05 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (80 °C, 3 ч), потім на фільтрі промивали водою (до pH ~ 7) і висушували в сушильній шафі при 90°C. Різниця в отриманні композиту Co-<sub>мон-ок</sub>-N-C полягала в тому, що, минаючи стадію попереднього синтезу ПМФДА, гомогенізації піддавали суміш, яка замість полімеру містила мономер (м-фенілендіамін) з ПСА (при мольному співвідношенні 1:2) і таку гомогенізовану реакційну суміш (масове співвідношення мономер:сажа в якій становило 5:1) перед упарюванням залишали на 24 год на повітрі.

Дослідження електрохімічних властивостей вказаних матеріалів (а також інших композитів, розглянутих в даній роботі) проводили методом циклічної вольтамперометрії з використанням комп'ютеризованого електрохімічного комплексу на базі потенціостату ПІ-50-1.1 в триелектродній неподіленій комірниці з робочим скловуглецевим (GC) електродом (видима площа поверхні 0,03 см<sup>2</sup>), платиновою пружиною як допоміжного електроду та Ag/AgCl (3 М NaCl) електродом порівняння. В якості електроліту використовували 0,05 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; швидкість сканування потенціалу складала 5 мВ/с. Відповідний композит наносили на робочий електрод у вигляді тонкої плівки з нафіоном.

Активність одержаних гібридних Co-N-C наноккомпозитів у РВК характеризували значеннями потенціалів початку відновлення кисню ( $E_{\text{onset}}$ ) і потенціалу, при якому спостерігали максимум каталітичних струмів ( $E_{\text{max}}$ ), а також кривими електрокаталітичного відновлення

кисню – залежністю різниці катодних густин струмів у циклічних вольтамперограмах (ЦВА), записаних в деаерованому та насиченому киснем електроліті, від потенціалу.

В результаті проведених електрохімічних досліджень було встановлено здатність виявляти електрокаталітичну активність у РВК всіх одержаних композитів Co-полN-C (табл. 1, рис. 1а), що проявляється у появі необоротного піку відновлення кисню у ЦВА в насиченому O<sub>2</sub> електроліті. Ефективність таких електрокаталізаторів у вказаному процесі суттєво залежить від співвідношення між компонентами реакційної суміші, що використовувалась при формуванні електрокаталізаторів.

Так, проведена нами за аналогією з [27] термообробка ПМФДА з ацетиленовою сажею (при масовому співвідношенні 1:5, яке зазвичай використовується при отриманні непіролізованих метал-полімерних електрокаталізаторів [28]) і нітратом кобальту призводить до композиту Co-полN(1)-C(5), активність якого у РВК (табл. 1, рис. 1а) є невисокою навіть у порівнянні з одержаним за відсутності термообробки метал-полімерним аналогом [28]. На наш погляд, це може бути обумовлено невисоким вмістом азоту в Co-полN(1)-C(5) (табл. 1), а, отже, і C/Co-N<sub>x</sub> центрів, на яких має місце адсорбція, активація та каталітичні перетворення кисню [13]. Оскільки при формуванні Co-полN(1)-C(5) в умовах високотемпературної обробки відбувається значна руйнація полімеру, для адекватної кількості азоту, який бере участь у формуванні активних центрів необхідний значно більший вміст ПМФДА в реакційній суміші, ніж у разі метал-полімерних електрокаталізаторів РВК.

З огляду на це, нами були отримані Co-полN(1)-C(1), Co-полN(2)-C(1) і Co-полN(5)-C(1) електрокаталізатори при масовому співвідношенні ПМФДА:сажа у реакційній суміші 1:1, 2:1 та 5:1, відповідно. Збільшення масової частини полімеру при формуванні електрокаталізаторів призводить не тільки до підвищення у них вмісту азоту, а й до анодного зміщення E<sub>onset</sub> та E<sub>max</sub> (табл. 1), що підтверджує висловлені вище припущення. Варто відзначити, що різке підвищення активності каталізатора в РВК спостерігається вже при переході від Co-полN(1)-C(5) до Co-полN(1)-C(1) (рис. 1а, табл. 1), проте подальша зміна величин E<sub>onset</sub> і E<sub>max</sub> практично відсутня, незважаючи на істотне збільшення вмісту азоту і кобальту в Co-полN(2)-C(1) та Co-полN(5)-C(1) (табл. 1).

Цікаво відзначити, що проведена нами спроба збільшити кількість кобальту у вихідній реакційній суміші у 2 рази призводить до погіршення електрокаталітичних властивостей композиту Co-полN(5)-C(1) у РВК, що проявляється у зміщенні в катодний бік величини E<sub>max</sub> на 40 мВ, а також зменшенні каталітичних струмів. Можливо, це пов'язано з тим, що за високого вмісту кобальту у реакційній суміші, частина його не приймає участь у формуванні каталітично активних центрів; більш того, надлишок Co, можливо призводить до одержання не активних у РВК матеріалів.

Як було зазначено вище, використання системи мономер-окислювач замість N-СП дозволяє спростити процедуру синтезу Co-N-C каталізаторів. Однак, за такого підходу, присутність в реакційній суміші (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> та/або (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (продукту відновлення ПСА в результаті окисної полімеризації) може, при-

Таблиця 1.

Значення E<sub>onset</sub> та E<sub>max</sub> для Co-N-C електрокаталізаторів РВК на основі N-СП та ацетиленової сажі, а також вміст в них азоту та кобальту

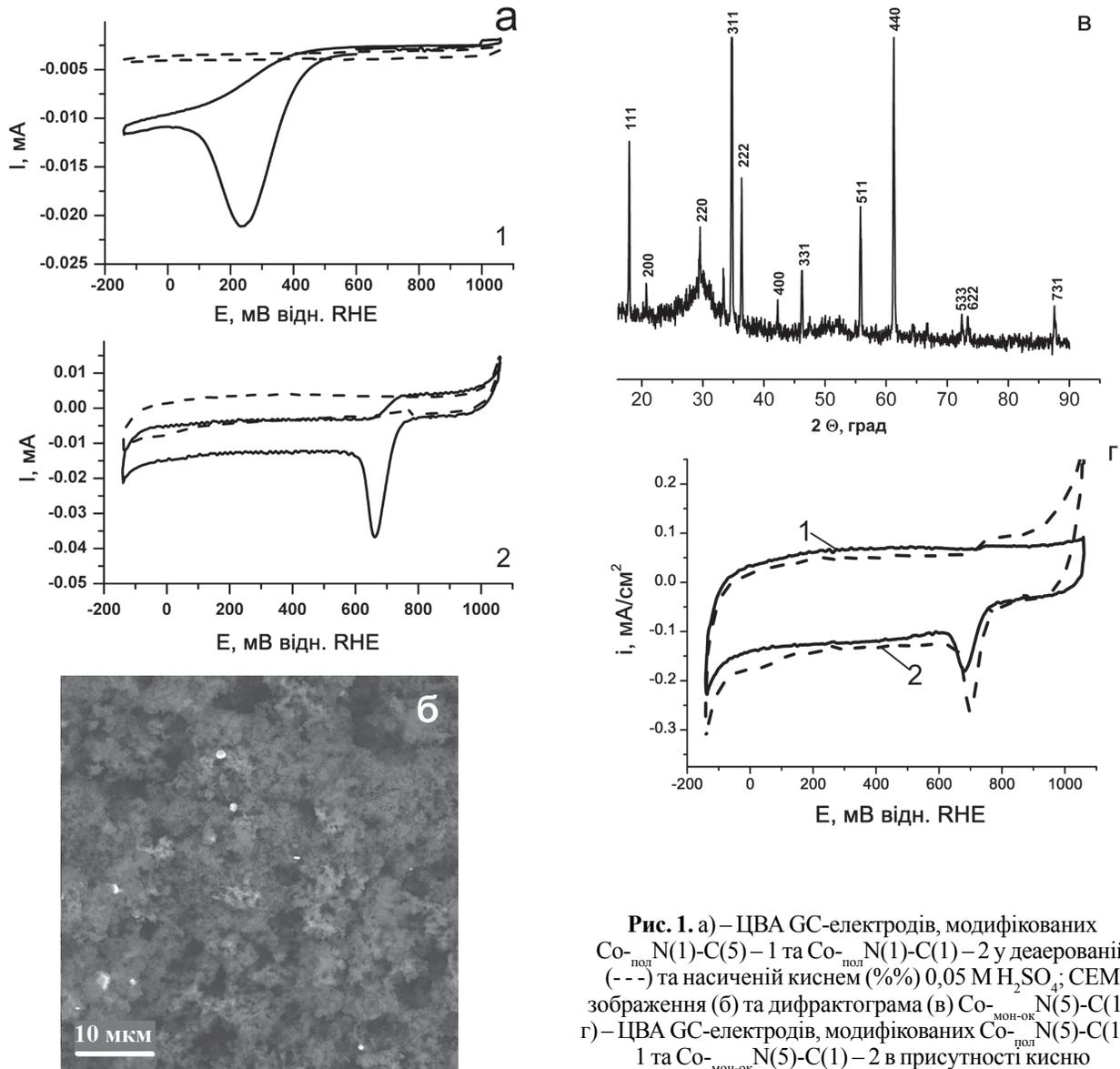
Використаний мономер (полімер)	Електрокаталізатор	E <sub>onset</sub> , мВ	E <sub>max</sub> , мВ	Вміст N, %	Вміст Co, %
ПМФДА	Co-полN(1)-C(5)	500	240	<0,30	0,05
	Co-полN(1)-C(1)	775	660	0,56	немає даних
	Co-полN(2)-C(1)	780	660	2,31	0,38
	Co-полN(5)-C(1)	780	680	2,78	0,86
м-фенілендіамін + ПСА	Co-мон-ок <sup>1</sup> N(5)-C(1)	790	700	2,40	9,11
індол + ПСА	Co-N <sub>ПІН</sub> -C	770	700	немає даних	немає даних
5-аміноіндол + ПСА	Co-N <sub>ПАІН</sub> -C	780	700	4,31	6,44
2,6-діамінопіридин + ПСА	Co-N <sub>ПДАП</sub> -C	775	685	немає даних	немає даних

зводити в процесі піролізу до допування вуглецевого носія атомами сірки, а також до утворення сульфідів кобальту, що, в свою чергу, може впливати на активність таких електрокаталізаторів у РВК. Для з'ясування впливу способу формування на склад і електрохімічні властивості Co-N-C каталізаторів на основі ПМФДА нами, поряд з Co-полN(5)-C(1) композитом, був отриманий його аналог з використанням підходу “мономер-окислювач” – Co-мон-окN(5)-C(1).

На підставі даних, що одержані методами C,H,N-аналізу та рентгенофлуоресцентної спектроскопії були встановлені суттєві відмінності у складі Co-полN(5)-C(1) та Co-мон-окN(5)-C(1) (табл. 1). При близькому вмісті азоту в Co-полN(5)-C(1) і Co-мон-окN(5)-

C(1), вміст металу в останньому становить понад 9% (табл. 1), набагато перевищуючи такий для Co-полN(5)-C(1) та інших Co-полN-C електрокаталізаторів (<1%). Крім того, на відміну від Co-полN(5)-C(1), на отриманий в режимі реєстрації вторинних електронів мікрофотографії СЕМ Co-мон-окN(5)-C(1) (рис. 1б) серед вуглецевих наночастинок проявляються ізольовані наночастинки світлого контрасту, що, очевидно, відповідають кобальтвмісній фазі.

Причиною таких відмінностей, мабуть, є присутність у Co-мон-окN(5)-C(1) фази Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>, що утворюється в умовах високотемпературної обробки реакційної суміші, яка містить ПСА та/або (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [18]. Підтвердженням такого припущення є наявність на рентгенівській дифрактограмі (CoK<sub>α</sub>-випромінювання, λ=



**Рис. 1.** а) ЦВА GC-електродів, модифікованих Co-полN(1)-C(5)-1 та Co-полN(1)-C(1)-2 у деаерованій (---) та насиченій киснем (%%) 0,05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; СЕМ зображення (б) та дифрактограма (в) Co-мон-окN(5)-C(1); г) ЦВА GC-електродів, модифікованих Co-мон-окN(5)-C(1)-1 та Co-мон-окN(5)-C(1)-2 в присутності кисню

= 0,179 нм) Co-<sub>моно-ок</sub>N(5)-C(1) серії рефлексів при 2θ = 17,9; 34,7; 36,4; 55,9 і 61,4 °, які можуть бути індексовані, відповідно, як (111), (311), (222), (511) і (440) кристалічні площини Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> [PDF 75-1621] (рис. 1в).

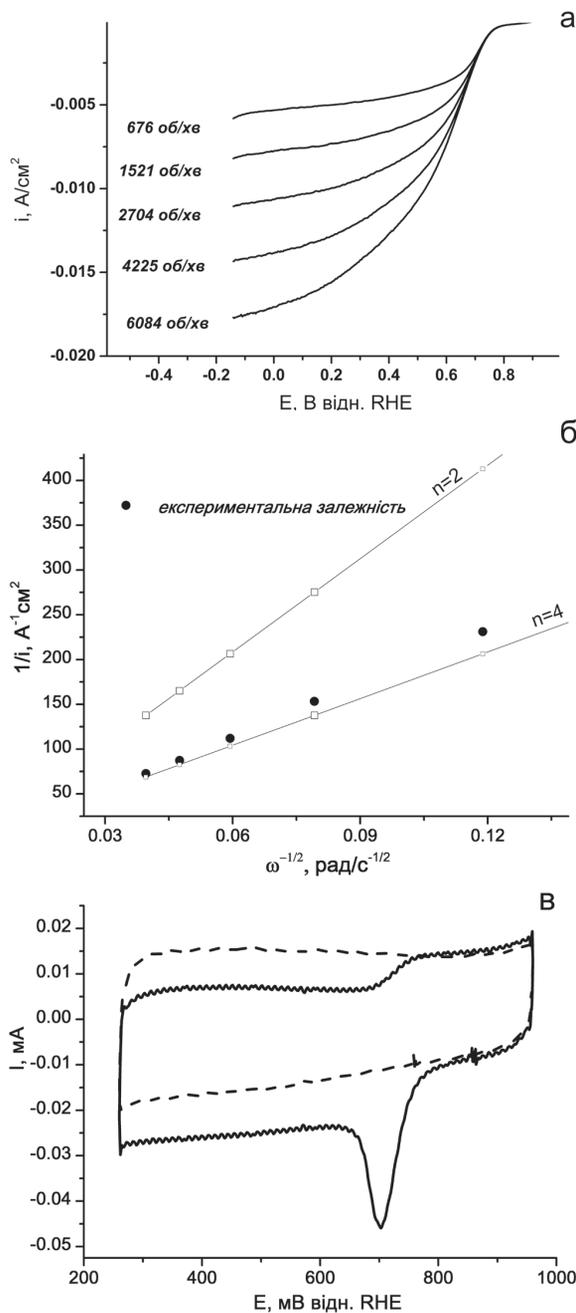
В результаті порівняння каталітичної активності Co-<sub>моно-ок</sub>N(5)-C(1) і Co-<sub>пол</sub>N(5)-C(1) у РВК (рис. 1г, табл. 1) нами було встановлено, що застосування при формуванні гібридного електрокаталізатору системи “мономер-окислювач”, не тільки не зменшує його активності, а й призводить до поліпшення функціональних властивостей в даному процесі – анодному зміщенні E<sub>onset</sub> і E<sub>max</sub> на 10 і 20 мВ, відповідно. Враховуючи незначні відмінності у вмісті азоту в розглянутих електрокаталізаторах (табл. 1), можна припустити і порівнянню кількість каталітично активних С/Co-Nx центрів в них, а зростання активності Co-<sub>моно-ок</sub>N(5)-C(1), мабуть, забезпечується додатковим впливом Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>, який, як відомо [29], є ефективним електрокаталізатором відновлення кисню в кислому електроліті.

Для з'ясування механізму протікання РВК на Co-<sub>моно-ок</sub>N(5)-C(1) електрокаталізаторі нами методом дискового електрода, що обертається були проведені кінетичні дослідження в зазначеному процесі GC електроду, модифікованого таким композитом [26]. На підставі параметрів поляризаційних кривих РВК, отриманих при різних швидкостях обертання дискового електроду у насиченій киснем 0,05 М Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (рис. 2а), були розраховані число електронів (n), що беруть участь в електрохімічному відновленні однієї молекули O<sub>2</sub>, а також константу швидкості переносу електрона (k), використовуючи рівняння Коутецького-Левіча (1) [30]:

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_d} = \frac{1}{nFkc} + \frac{1}{0,62nFD^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}c} \quad (1)$$

де i – густина струму на дисковому електроді, А/см<sup>2</sup>; i<sub>k</sub> та i<sub>d</sub> – густина кінетичного та дифузійного струму, відповідно, А/см<sup>2</sup>; n – кількість електронів, що беруть участь в електрохімічній реакції; k – константа швидкості переносу електрона, см/с; ω – швидкість обертання дискового електроду, рад/с; D – коефіцієнт дифузії кисню, 2,3\*10<sup>-5</sup> см<sup>2</sup>/с; ν – кінематична в'язкість електроліту, 9,97\*10<sup>-3</sup> см<sup>2</sup>/с; c – концентрація кисню в електроліті, 1,38\*10<sup>-6</sup> моль/см<sup>3</sup>; F – число Фарадея, 96485 Кл/моль.

Отримана нами залежність в координатах Коутецького-Левіча (1/i – 1/ω<sup>1/2</sup>) для електроду, модифікованого Co-<sub>моно-ок</sub>N(5)-C(1) є лінійною, а їх нахил, який визначається дифузійним струмом, в більшій мірі подібний до такого, що теоретично розрахований за рівнянням (1) для 4-х електронного процесу відновлення кисню



**Рис. 2.** Поляризаційні криві, що зареєстровані при зазначених швидкостях обертання електроду, модифікованого Co-<sub>моно-ок</sub>N(5)-C(1) (а) та залежності Коутецького-Левіча одержані експериментально та теоретично розраховані для n= 2 і 4 (б); ЦВА GC-електроду, модифікованого Co-N<sub>ПАІН</sub>-C (в) у деаерованій (---) та насиченій киснем (%%) 0,05 М Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

(рис. 2б). Розраховане за рівнянням (1) значення  $n$  для  $\text{Co-N(5)-C(1)}$  каталізатору становить 3,8, що дозволяє припустити паралельний перебіг на зазначеному електрокаталізаторі прямого 4-х електронного процесу відновлення кисню з утворенням води ( $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $E_0 = 1,229$  В відн. RHE) та 2-х електронного відновлення  $\text{O}_2$  до перекису водню ( $\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ ;  $E_0 = 0,67$  В відн. RHE) з переважним вкладом першого, або непрямий 4-х електронний процес – де  $\text{H}_2\text{O}_2$  є інтермедіатом, який далі відновлюється до води ( $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $E_0 = 1,77$  В відн. RHE). Шляхом екстраполяції залежності в координатах Коутецького-Левіча на вісь ординат за допомогою рівняння (1) розраховано константу швидкості переносу електрона  $k$  для  $\text{Co-N(5)-C(1)}$  каталізатору, яка складає  $5,5 \cdot 10^{-3}$  см/с.

Для встановлення впливу типу N-СП як джерела азоту для  $\text{Co-N-C}$  композитів на електрокаталітичні характеристики таких гібридних матеріалів у РВК нами поряд з  $\text{Co-N(5)-C(1)}$  на основі ПМФДА були одержані подібні гібридні матеріали, при формуванні яких за підходом “мономер-окислювач” в якості мономера використовували індол, 5-аміноіндол та 2,6-діамінопіридин. Вибір використаних мономерів був обумовлений тим, що вони, по-перше, здатні до достатньо ефективної полімеризації в присутності ПСА, а, по-друге, одержані на їх основі N-СП різняться як за кількістю азоту в них, так і за різним його оточенням у макромолекулах. З метою порівняння електрохімічних властивостей таких композитів на основі полііндолу – ПІн, полі-5-аміноіндолу – ПАІн та полі-2,6-діамінопіридину – ПДАП ( $\text{Co-N}_{\text{ПІн}}\text{-C}$ ,  $\text{Co-N}_{\text{ПАІн}}\text{-C}$  та  $\text{Co-N}_{\text{ПДАП}}\text{-C}$ , відповідно), з розглянутим вище  $\text{Co-N(5)-C(1)}$ , умови їх одержання (режим термообробки та співвідношення компонентів) були аналогічними.

В результаті проведених електрохімічних досліджень було встановлено, що варіювання мономера, а, відповідно, й N-СП, призводить до деяких відмінностей щодо прояву  $\text{Co-N-C}$  нанокompозитами електрокаталітичних властивостей у РВК (табл. 1).

Зокрема, електрокаталітичні характеристики у РВК нанокompозиту  $\text{Co-N}_{\text{ПІн}}\text{-C}$  (табл. 1) поступаються аналогу на основі ПМФДА (табл. 1, рис. 1г). Поряд з різним ото-

ченням азоту в макромолекулах ПМФДА і ПІн, вміст азоту (із розрахунку на елементарну ланку полімеру) в останньому випадку є меншим. Обидва ці фактори можуть, на нашу думку, впливати на кількість каталітично активних центрів у відповідних нанокompозитах та їх природу, обумовлюючи різницю в активності у РВК. В той же час, незважаючи на різне оточення атомів азоту у ПМФДА та ПАІн, а також деяку різницю в їх складі (табл. 1), активність відповідних електрокаталізаторів у РВК є порівняною (табл. 1, рис. 1г та 2в), що, можливо, обумовлено схожістю активних центрів у зазначених каталізаторах, які забезпечують перебіг РВК.

Використовуючи для одержання  $\text{Co-N-C}$  електрокаталізаторів 2,6-діамінопіридин, ми виходили з того, що полімер на основі такого мономера характеризується не тільки різним оточенням азоту в макромолекулі, але й високим його вмістом (3 атоми на елементарну ланку). Це, на наш погляд могло призвести до покращення електрокаталітичних властивостей відповідного композиту  $\text{Co-N}_{\text{ПДАП}}\text{-C}$  у РВК, порівняно з аналогами на основі інших N-СП. Однак нами було встановлено, що за величиною  $E_{\text{onset}}$  вказаний гібридний електрокаталізатор суттєво не відрізняється від такої для  $\text{Co-N}_{\text{ПІн}}\text{-C}$  та поступається аналогам на основі ПМФДА або ПАІн (табл. 1). Таким чином, високий вміст азоту в N-СП є необхідною, але недостатньою умовою для досягнення сформованими на їх основі  $\text{Co-N-C}$  електрокаталізаторами оптимальних значень  $E_{\text{onset}}$  та  $E_{\text{max}}$  і важливішою, ймовірно, є потрібна конфігурація атомів азоту в макромолекулі.

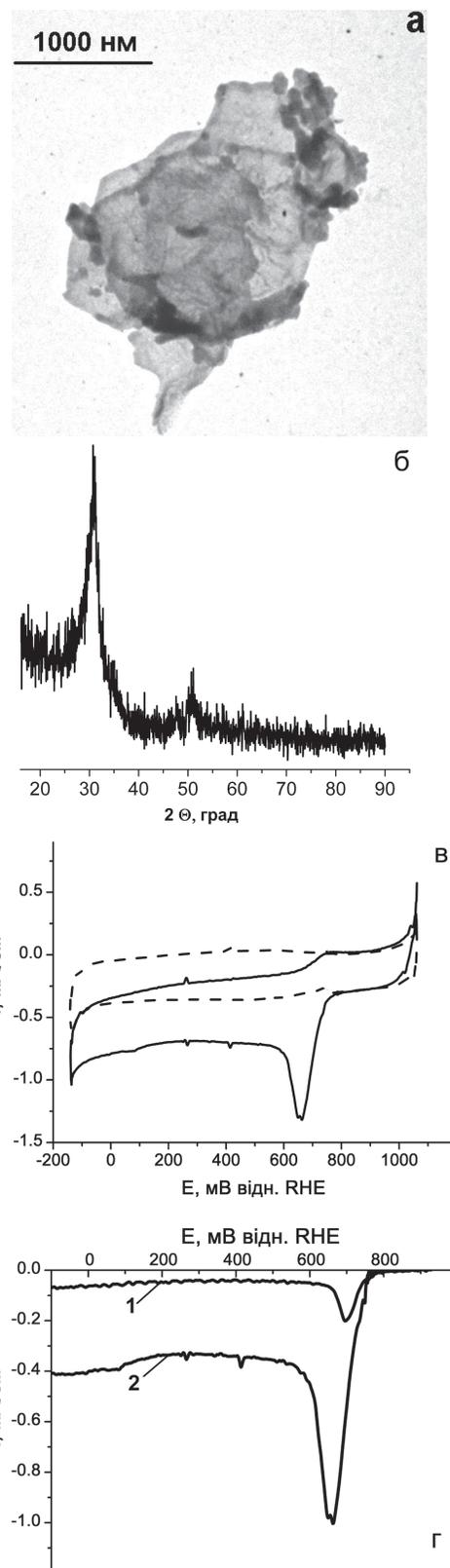
### **Одержання та електрохімічні властивості $\text{Co-N-C}$ електрокаталізаторів РВК, сформованих на основі азотвмісних спряжених полімерів та графенових матеріалів**

Поряд з умовами одержання та типом використаного N-СП, варіювання вуглецевого компоненту в  $\text{Me-N-C}$  електрокаталізаторах РВК, як було зазначено у вступі, також може суттєво впливати на їх електрохімічні характеристики. Для встановлення такого впливу на електрокаталітичну активність одержаних  $\text{Co-N-C}$  ком-

позитів, нами замість ацетиленової сажі при формуванні таких електрокаталізаторів були використані оксид графену (ОГ), отриманий шляхом рідиннофазової ексfolіації оксида графіту, синтезованого за модифікованим методом Хамерса [31], а також одержані електрохімічно за розробленими нами методиками багатошаровий графен (БШГ) [32] та БШГ, модифікований атомами азоту (N-БШГ) [33]. За ідентичних умов з методикою, що наведено вище для композиту Co-мон-окN-C на основі ПМФДА та ацетиленової сажі, нами були одержані композити Co-N<sub>ПМФДА</sub>-C<sub>ОГ</sub>, Co-N<sub>ПАІн</sub>-C<sub>ОГ</sub>, Co-N<sub>ПАІн</sub>-C<sub>БШГ</sub>, Co-N<sub>ПАІн</sub>-C<sub>N-БШГ</sub>, Co-N<sub>ПІн</sub>-C<sub>БШГ</sub> та Co-N<sub>ПДАП</sub>-C<sub>БШГ</sub>, шляхом карбонізації суміші відповідного мономеру (м-фенілендіамін, 5-аміноіндол, індол, 2,6-діамінопіридин), ПСА, Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O та ОГ, БШГ або N-БШГ замість ацетиленової сажі.

Уявляло інтерес порівняти будову та електрокаталітичні властивості у РВК композиту на основі ПМФДА, кобальту та ацетиленової сажі – Co-<sub>мон-ок</sub>N(5)-C(1), розглянутого у попередньому розділі, з аналогом, де в якості вуглецевого компоненту було використано достатньо доступний та технологічний ОГ (Co-N<sub>ПМФДА</sub>-C<sub>ОГ</sub>). При дослідженні морфології Co-N<sub>ПМФДА</sub>-C<sub>ОГ</sub> методом трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ) було встановлено [26], що для такого композиту притаманна характерна шарувата структура, а також наявність на графенових листах наночастинок темного контрасту, ймовірно Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> (рис. 3а). Варто відзначити, що за однакових умов формування склад Co-N<sub>ПМФДА</sub>-C<sub>ОГ</sub> (табл. 2) суттєво відрізняється від аналогу на основі ацетиленової сажі (табл. 1). Вміст азоту в композиті на основі ОГ є вищим майже у 2 рази, в той час як кобальту – навпаки, більш ніж у 3 рази меншим, що, очевидно, обумовлює практичну відсутність на дифрактограмі Co-N<sub>ПМФДА</sub>-C<sub>ОГ</sub> (рис. 3б) навіть найбільш інтенсивних рефлексів від фази Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> [26].

Як встановлено нами в результаті електрохімічних досліджень Co-NПМФДА-CОГ [26], заміна ацетиленової сажі на ОГ при формуванні електрокаталізатору істотно не впливає на E<sub>onset</sub>, спричиняє деяке зміщення E<sub>max</sub> в катодну область (рис 3в, табл. 1) і, що особливо важливо, призводить до різкого зростання каталітичних струмів (~ в 7 разів) (рис. 3г). Ос-



**Рис. 3.** ТЕМ зображення (а) та дифрактограма (б) Co-N<sub>ПМФДА</sub>-C<sub>ОГ</sub>; в) – ЦВА GC-електроду, модифікованого Co-N<sub>ПМФДА</sub>-C<sub>ОГ</sub> у деаерованій (---) та насиченій киснем (—) 0,05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; г) – електрокаталітичні криві для GC-електродів, модифікованих Co-<sub>мон-ок</sub>N(5)-C(1) – 1 та Co-N<sub>ПМФДА</sub>-C<sub>ОГ</sub>;

танне може бути пов'язано зі збільшенням електрохімічно активної площі поверхні  $\text{Co-N}_{\text{ПМФДА}}-\text{C}_{\text{ОГ}}$ , порівняно з  $\text{Co-}_{\text{мон-ок}}\text{N}(5)-\text{C}(1)$ . Із врахуванням значно більшого вмісту кобальту в  $\text{Co-}_{\text{мон-ок}}\text{N}(5)-\text{C}(1)$ , а азоту – в  $\text{Co-N}_{\text{ПМФДА}}-\text{C}_{\text{ОГ}}$  можна припустити, що поряд з  $\text{C/Co-N}_x$  центрами внесок в електрокаталітичну активність в РВК у разі композиту  $\text{Co-}_{\text{мон-ок}}\text{N}(5)-\text{C}(1)$  переважно вносить  $\text{Co}_9\text{S}_8$ , а у разі  $\text{Co-N}_{\text{ПМФДА}}-\text{C}_{\text{ОГ}}$  – не можна виключити і наявність активних у РВК  $\text{C/N}_x$  центрів, що формуються при допуванні азотом графенових листів, у процесі піролізу, на місцях кисневмісних дефектів.

На підставі параметрів поляризаційних кривих РВК, отриманих при різних швидкостях обертання модифікованого  $\text{Co-N}_{\text{ПМФДА}}-\text{C}_{\text{ОГ}}$  дискового електроду (рис. 4а) та рівняння Коутецького-Левіча (1) нами було розраховане число електронів  $n$ , що беруть участь в електрохімічному процесі (рис. 4б). Одержане значення 3,4 дозволяє зробити висновок про схожість механізму перебігу РВК на  $\text{Co-N}_{\text{ПМФДА}}-\text{C}_{\text{ОГ}}$  та  $\text{Co-}_{\text{мон-ок}}\text{N}(5)-\text{C}(1)$  каталізаторах [26].

Дещо вище значення  $n$  у випадку  $\text{Co-}_{\text{мон-ок}}\text{N}(5)-\text{C}(1)$  (3,8) може бути пов'язане з більшим внеском в активність такого каталізатору  $\text{Co}_9\text{S}_8$ , який у значній кількості присутній в його складі (табл. 1) і, згідно до теоретичних розрахунків [29], здатний забезпечувати в кислому електроді пряме 4-х електронне відновлення кисню. Розраховане нами константа швидкості ( $k$ ) для  $\text{Co-N}_{\text{ПМФДА}}-\text{C}_{\text{ОГ}}$  каталізатору є більшою ніж для  $\text{Co-}_{\text{мон-ок}}\text{N}(5)-\text{C}(1)$  і складає  $1,8 \cdot 10^{-2}$  см/с, що є функціональною перевагою першого.

Важливою характеристикою електрокаталізаторів РВК є їх здатність до тривалої роботи. Методом хроноамперометрії нами встановлено [26], що  $\text{Co-N}_{\text{ПМФДА}}-\text{C}_{\text{ОГ}}$ , як і його аналог на основі ацетиленової сажі мають досить високу

стабільність в процесі їх функціонування як електрокаталізаторів РВК. Зокрема, введення кисню в електрохімічну систему з використанням  $\text{Co-N}_{\text{ПМФДА}}-\text{C}_{\text{ОГ}}$  призводить до появи каталітичного струму, який після проробки каталізатору ( $\sim 0,5$  год) досягає стаціонарного стану, не зазнаючи зниження протягом  $\sim 2$  год, до моменту припинення подачі кисню (рис. 4в).

Вплив різних графенових матеріалів (ОГ, БШГ, N-БШГ) як компонентів  $\text{Co-N-C}$  каталізаторів на електрохімічні властивості таких матеріалів у РВК був розглянутий нами на прикладі композитів на основі іншого N-СП – ПАІн, враховуючи достатньо високі електрокаталітичні характеристики у РВК композиту  $\text{Co-N}_{\text{ПАІн}}-\text{C}$  на основі ацетиленової сажі (табл. 1, рис. 2в).

В результаті дослідження композитів на основі ПАІн з графеновими матеріалами методом рентгенофазового аналізу ( $\text{CuK}_\alpha$ -випромінювання,  $\lambda = 0,154$  нм) встановлена схожість дифрактограм  $\text{Co-N}_{\text{ПАІн}}-\text{C}_{\text{ОГ}}$  (рис. 5а) та  $\text{Co-N}_{\text{ПАІн}}-\text{C}_{\text{БШГ}}$  з наведеною вище для  $\text{Co-}_{\text{мон-ок}}\text{N}(5)-\text{C}(1)$  (рис. 1в) – присутність характеристичного  $\text{C}_{002}$  рефлексу при  $2\theta \sim 25-26^\circ$ , що пов'язаний з відповідною вуглецевою компонентою композитів [34, 35], а також вузькі інтенсивні рефлекси, що обумовлені фазою сульфиду кобальту при  $2\theta \sim 15, 30, 31, 47-48, 52^\circ$  [PDF 75-1621]. Варто зазначити відмінність дифрактограми  $\text{Co-N}_{\text{ПАІн}}-\text{C}_{\text{ОГ}}$  від розглянутої вище для аналогу на основі ПМФДА (рис. 3б), де рефлекси від фази  $\text{Co}_9\text{S}_8$  не проявляються. Така відмінність може бути наслідком набагато вищого вмісту кобальту у складі  $\text{Co-N}_{\text{ПАІн}}-\text{C}_{\text{ОГ}}$ , порівняно з  $\text{Co-N}_{\text{ПМФДА}}-\text{C}_{\text{ОГ}}$  (табл. 2), а отже й  $\text{Co}_9\text{S}_8$ . Встановлення причини такої відмінності потребує проведення додаткових досліджень. В той же час, вміст азоту в складі  $\text{Co-N}_{\text{ПАІн}}-\text{C}_{\text{ОГ}}$  є більшим, порівняно з  $\text{Co-N}_{\text{ПАІн}}-\text{C}$  та  $\text{Co-N}_{\text{ПАІн}}-\text{C}_{\text{БШГ}}$  (табл.

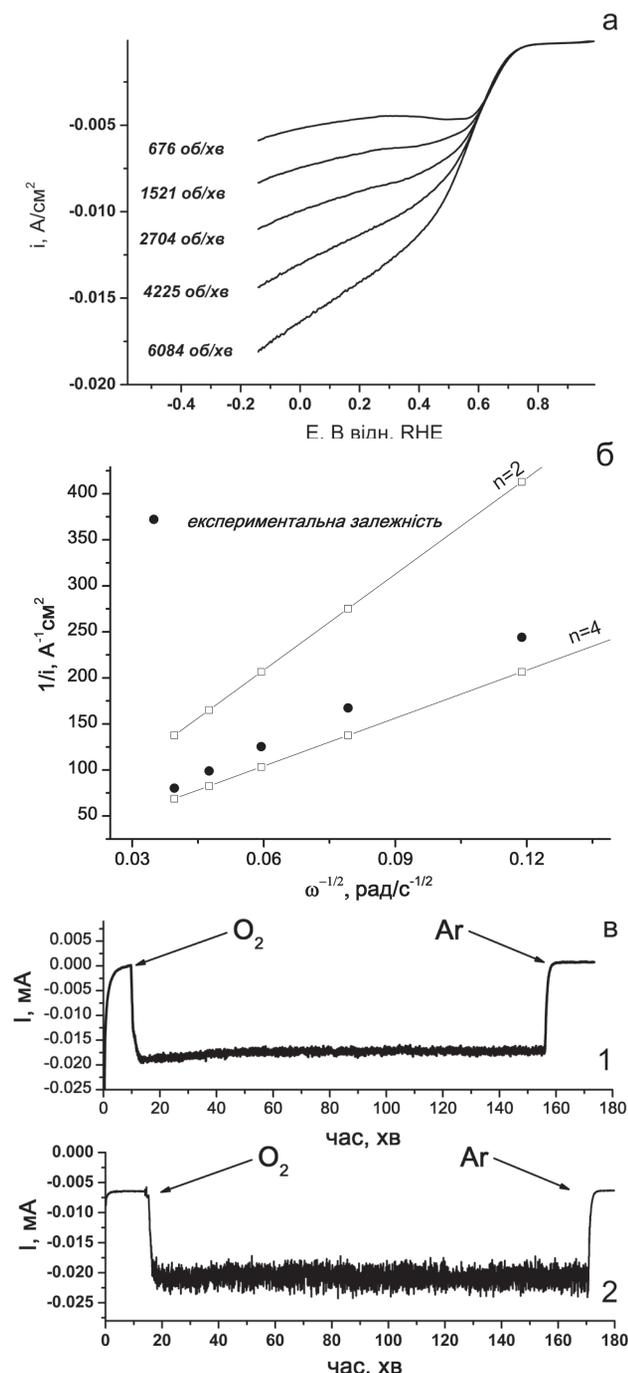
Таблиця 2.

**Значення  $E_{\text{onset}}$  та  $E_{\text{max}}$  для  $\text{Co-N-C}$  електрокаталізаторів РВК на основі N-СП та графенових матеріалів, а також вміст в них азоту та кобальту**

Використаний мономер	Використаний графеновий матеріал	Електрокаталізатор	$E_{\text{onset}}$ , мВ	$E_{\text{max}}$ , мВ	Вміст N, %	Вміст Co, %
м-фенілендіамін + ПСА	ОГ	$\text{Co-N}_{\text{ПМФДА}}-\text{C}_{\text{ОГ}}$	800	660	4,58	2,72
	ОГ + MCF	$\text{Co-N}_{\text{ПМФДА}}-\text{C}_{\text{ОГ}}(\text{MCF})$	800	680	немає даних	немає даних
5-аміноіндол + ПСА	ОГ	$\text{Co-N}_{\text{ПАІн}}-\text{C}_{\text{ОГ}}$	750	615	3,58	8,05
	БШГ	$\text{Co-N}_{\text{ПАІн}}-\text{C}_{\text{БШГ}}$	770	665	2,22	9,34
	N-БШГ	$\text{Co-N}_{\text{ПАІн}}-\text{C}_{\text{N-БШГ}}$	795	705	8,22	4,56
індол + ПСА	БШГ	$\text{Co-N}_{\text{ПАІн}}-\text{C}_{\text{БШГ}}$	780	620	немає даних	немає даних
2,6-діамінопіридин + ПСА	БШГ	$\text{Co-N}_{\text{ПАІн}}-\text{C}_{\text{БШГ}}$	795	725	немає даних	немає даних

1 та 2), тобто має місце така ж сама тенденція, як у випадку композитів на основі ПМФДА.

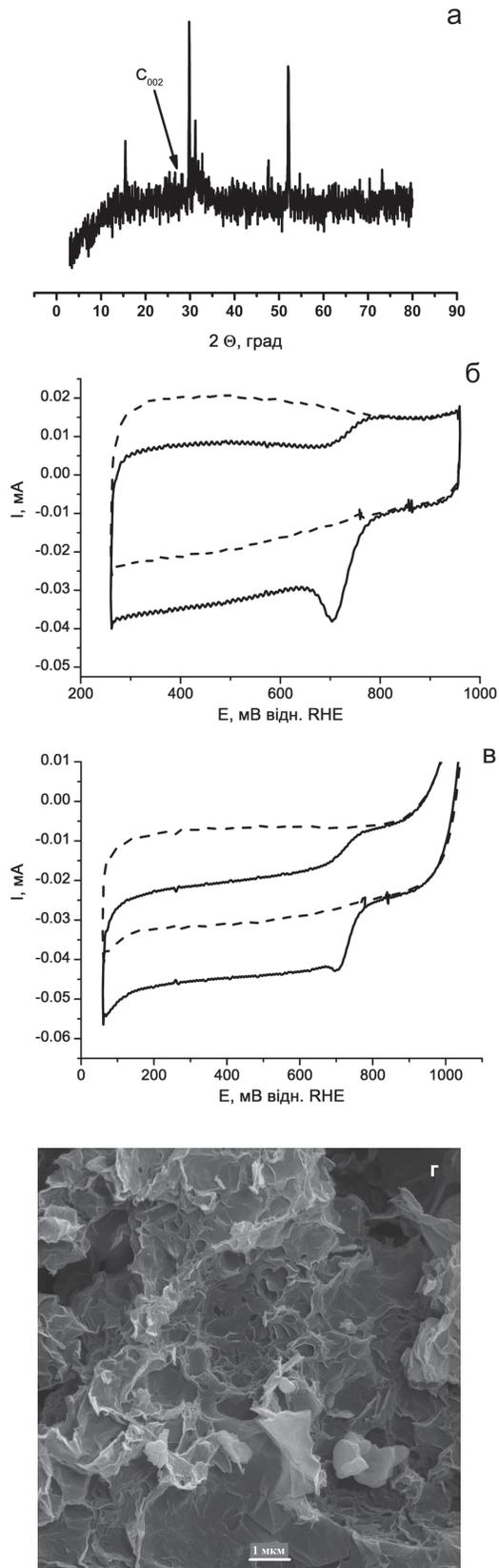
За допомогою методу циклічної вольтамперометрії встановлено, що Co-N-C композити на основі ПАІн та графенових матеріалів також виявляють електрокаталітичні властивості у



**Рис. 4.** Полярізаційні криві, що зареєстровані при зазначених швидкостях обертання електроду, модифікованого  $\text{Co-N}_{\text{ПМФДА}}\text{-C}_{\text{ОГ}}$  (а) та залежності Коутецького-Левича одержані експериментально та теоретично розраховані для  $n=2$  і  $4$  (б); в) – хроноперограми GC-електродів, модифікованих  $\text{Co-N}_{\text{ПМФДА}}\text{-C}_{\text{ОГ}}$  – 1 та  $\text{Co-N}_{\text{ПАІн}}\text{-C}_{\text{БШГ}}$  – 2.

РВК, що проявляється у збільшенні катодних струмів на ЦВА при введенні в систему кисню. Активність в процесі відновлення кисню у випадку  $\text{Co-N}_{\text{ПАІн}}\text{-C}_{\text{БШГ}}$  є порівняною з такою для  $\text{Co-N}_{\text{ПАІн}}\text{-C}$  і значно більшою, ніж для  $\text{Co-N}_{\text{ПАІн}}\text{-C}_{\text{ОГ}}$  (табл. 1 та 2). Крім того  $\text{Co-N}_{\text{ПАІн}}\text{-C}_{\text{БШГ}}$  як електрокаталізатор РВК визначається високою стабільністю у часі в процесі роботи (рис. 4в). Цікаво було порівняти активність  $\text{Co-N}_{\text{ПАІн}}\text{-C}_{\text{БШГ}}$  в зазначеному процесі з аналогом, сформованим при використанні N-БШГ, який за рахунок N-допування здатний сам виступати електрокаталізатором РВК, дозволяючи знизити перенапругу відновлення кисню порівняно з БШГ та електрохімічно відновленим ОГ [33, 36]. Враховуючи даний факт можна було очікувати функціональної переваги електрокаталізатору  $\text{Co-N}_{\text{ПАІн}}\text{-C}_{\text{N-БШГ}}$  порівняно з  $\text{Co-N}_{\text{ПАІн}}\text{-C}_{\text{БШГ}}$ , за рахунок додаткових активних центрів в першому композиті як наслідок застосування при його формуванні N-БШГ. Як видно з наведених на рис. 5б та в табл. 1 та 2 даних, використання N-БШГ при формуванні гібридного Co-N-C електрокаталізатору призводить до анодного зміщення величин  $E_{\text{onset}}$  та  $E_{\text{max}}$ , порівняно з аналогами на основі не тільки БШГ та ОГ, але й ацетиленової сажі, що підтверджує висунуті вище припущення. На підставі одержаних методом дискового електроду, що обертається поляризаційних кривих для каталізаторів на основі ПАІн з різними графеновими матеріалами та за допомогою рівняння (1) нами були розраховано число електронів  $n$ , що беруть участь у РВК, яке збільшується в ряду  $\text{Co-N}_{\text{ПАІн}}\text{-C}_{\text{N-БШГ}}$  (3,00) <  $\text{Co-N}_{\text{ПАІн}}\text{-C}_{\text{ОГ}}$  (3,37) <  $\text{Co-N}_{\text{ПАІн}}\text{-C}_{\text{БШГ}}$  (3,83). В той же час, константа швидкості переносу електрона для  $\text{Co-N}_{\text{ПАІн}}\text{-CN-БШГ}$  каталізатору (0,063 см/с) виявилась майже на порядок більшою ніж у аналога на основі ОГ та на 2 порядки – на основі БШГ.

Прикладом успішного застосування БШГ при формуванні Co-N-C електрокаталізаторів є також одержані нами результати електрохімічних досліджень аналогічних наноконкомпозитів на основі ПІн ( $\text{Co-N}_{\text{ПІн}}\text{-C}_{\text{БШГ}}$ ) та ПДАП ( $\text{Co-N}_{\text{ПДАП}}\text{-C}_{\text{БШГ}}$ ) (рис. 5в). Такі електрокаталізатори у кислому електроліті характеризується не тільки високими значеннями  $E_{\text{onset}}$  та  $E_{\text{max}}$  (табл. 2, рис. 5в), які на 5-20 та 35-40 мВ, відповідно,



**Рис. 5.** а) – дифрактограма  $\text{Co-N}_{\text{PDAIn}}-\text{C}_{\text{OG}}$ ; ЦВА GC-електродів, модифікованих  $\text{Co-N}_{\text{PDAIn}}-\text{C}_{\text{N-BSHG}}$  та  $\text{Co-N}_{\text{PDAIn}}-\text{C}_{\text{BSHG}}$  (б) у деаерованій (---) та насиченій киснем (—)  $0,05 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ; г) – СЕМ зображення  $\text{Co-N}_{\text{PDAIn}}-\text{C}_{\text{OG}}(\text{MCF})$

перевищують такі для одержаних аналогів на основі ацетиленової сажі, але й високими каталітичними струмами.

Поряд з типом використаного N-СП та вуглецевого компонента, умови одержання Co-N-C електрокаталізаторів РВК, які забезпечують високу питому площу поверхні та поруватість таких матеріалів також, на наш погляд, можуть суттєво впливати на їх електрохімічні властивості та призводити до підвищення активності у зазначеному процесі. Враховуючи дане припущення, нами було здійснено спробу покращити функціональні характеристики гібридного електрокаталізатору РВК на основі ПМФДА та ОГ –  $\text{Co-N}_{\text{ПМФДА}}-\text{C}_{\text{OG}}$ , за рахунок зміни умов його формування, які б призводили до пористого карбонізованого композиту з високою питомою площею поверхні. Дану задачу вирішували шляхом матричної карбонізації вихідної суміші, яку склали мономер, окисник, ОГ та сіль кобальту, використовуючи в якості матриці мезоструктуровану ячеїсту піну (mesostructured cellular foam, MCF), синтезовану за методикою наведеною в [37], з наступним видаленням матриці MCF з карбонізованого композиту лужною обробкою. Пориста структура MCF є достатньо відкритою, що забезпечує ефективне заповнення пор полімерними матеріалами, а досить товсті стінки обумовлюють високу термічну стабільність MCF, що може позитивно впливати на формування впорядкованої вуглецевої структури під час карбонізації.

В результаті електрохімічних досліджень нами було встановлено, що в кислому електроліті отриманий матричною карбонізацією  $\text{Co-N}_{\text{ПМФДА}}-\text{C}_{\text{OG}}(\text{MCF})$ , СЕМ зображення якого наведено на рис. 5г, є більш активним у РВК порівняно з  $\text{Co-N}_{\text{ПМФДА}}-\text{C}_{\text{OG}}$ . При близьких значеннях Eonset та Emax для  $\text{Co-N}_{\text{ПМФДА}}-\text{C}_{\text{OG}}$  та  $\text{Co-N}_{\text{ПМФДА}}-\text{C}_{\text{OG}}(\text{MCF})$  (табл. 2), що може бути обумовлено однаковою природою активних центрів в таких каталізаторах (оскільки спосіб їх одержання різниться лише наявністю чи відсутністю темплату), гібридний електрокаталізатор, який отриманий шляхом матричної карбонізації забезпечує у вказаному процесі понад у 3 рази вищі струми, що, очевидно, пов'язано з більшою площею електрохімічно активної поверхні такого матеріалу, внаслідок його розвиненої поруватої структури.

## Висновки

Таким чином, високотемпературною обробкою в інертній атмосфері N-СП (або суміші відповідного мономера з окисником), солі Со та нанорозмірних вуглецевих матеріалів (ацетиленової сажі, ОГ, БШГ, N-БШГ) одержано нові гібридні Со-N-C електрокаталізатори РВК для низькотемпературних паливних комірок. З'ясовано вплив ряду чинників (умов одержання, типу використаних N-СП та нанорозмірних вуглецевих матеріалів тощо) на будову синтезованих Со-N-C електрокаталізаторів, а також на ефективність прояву ними активності в РВК у кислому електроліті. Виявлено, що найкращі з одержаних електрокаталізаторів характеризуються значеннями потенціалів появи каталітичного струму (Eonset) ~ 775-800 мВ (відн. RHE) та його максимуму (Emax) ~ 680-725 мВ. Показано, що використання при формуванні композитів суміші відповідного мономера з окисником замість попередньо одержаного полімеру не знижує активності таких електрокаталізаторів у РВК, що дає змогу уникнути зайвої стадії при одержанні такого типу матеріалів. Запропоновано новий підхід для отримання ефективного у РВК наноструктурованого пористого Со-N-C електрокаталізатору на основі ПМФДА і ОГ, який полягає в проведенні карбонізації реакційної суміші в присутності “жорсткого” темплату – мезопористої ячеїстої піни. Показано, що у ряді випадків заміна ацетиленової сажі на графенові матеріали забезпечує більшу активність Со-N-C композитів у РВК, що перш за все проявляється у значному збільшенні каталітичного струму внаслідок високої електрохімічно активної площі поверхні таких композитів. Встановлено високу стабільність розроблених гібридних електрокаталізаторів у РВК при їх тривалому функціонуванні. На підставі експериментальних даних зроблено висновок про паралельний перебіг на одержаних електрокаталізаторах прямого 4-х електронного процесу відновлення кисню з утворенням води та 2-х електронного відновлення O<sub>2</sub> до перекису водню з переважним вкладом першого, або непрямий 4-х електронний процес – де H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> є інтермедіатом, який далі відновлюється до води.

## REFERENCES

## [СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ]

1. Zhu Y.P, Guo C, Zheng Y, Qiao S.-Z. Surface and interface engineering of noble-metal-free electrocatalysts for efficient energy conversion processes. *Acc Chem Res* 2017;50:915-923.
2. Sealy C. The problem with platinum. *Mater Today* 2008;11:65-68.
3. Dai L, Xue Y, Qu L and et.al. Metal-free catalysts for oxygen reduction reaction. *Chem Rev* 2015;115:4823-4892.
4. Shao M, Chang Q, Dodelet J.-P, Chenitz R. Recent advances in electrocatalysts for oxygen reduction reaction. *Chem Rev* 2016;116:3594-3657.
5. Shen M, Wei C, Ai K, Lu L. Transition metal–nitrogen–carbon nanostructured catalysts for the oxygen reduction reaction: From mechanistic insights to structural optimization. *Nano Res* 2017;10:1449-1470.
6. Wu G, More K.L, Johnston C.M, Zelenay P. High-performance electrocatalysts for oxygen reduction derived from polyaniline, iron, and cobalt. *Science* 2011;332:443-447.
7. Sun T, Tian B, Lu J, Su C. Recent advances in Fe (or Co)/N/C electrocatalysts for the oxygen reduction reaction in polymer electrolyte membrane fuel cells. *J Mater Chem A* 2017;5:18933-18950.
8. Gewirth A.A, Varnell J.A, DiAscro A.M. Nonprecious metal catalysts for oxygen reduction in heterogeneous aqueous systems. *Chem Rev* 2018;118:2313-2339.
9. Jaouen F, Proietti E, Lefevre M and et.al. Recent advances in non-precious metal catalysis for oxygen-reduction reaction in polymer electrolyte fuel cells. *Energy Environ Sci* 2011;4:114-130.
10. Chen Z, Higgins D, Yu A and et.al. A review on non-precious metal electrocatalysts for PEM fuel cells. *Energy Environ Sci* 2011;4:3167-3192.
11. Geng D, Liu H, Chen Y and et.al. Non-noble metal oxygen reduction electrocatalysts based on carbon nanotubes with controlled nitrogen contents. *J Power Sources* 2011;196:1795–1801.
12. Parvez K, Yang S, Hernandez Y and et.al. Nitrogen-doped graphene and its iron-based composite as efficient electrocatalysts for oxygen reduction reaction. *ACS Nano* 2012;6:9541-9550.
13. Feng W, Li H, Cheng X and et.al. A comparative study of pyrolyzed and doped cobalt-polypyrrole electrocatalysts for oxygen reduction reaction. *Appl Surf Sci* 2012;258:4048-4053.
14. Oh H.S, Oh J.G, Roh B and et.al. Development of highly active and stable non-precious oxygen reduction catalysts for PEM fuel cells using polypyrrole and a chelating agent. *Electrochem Commun* 2011;13:879-881.
15. Jiang S., Zhu C., Dong S. Cobalt and nitrogen-cofunctionalized graphene as a durable non-precious metal catalyst with enhanced ORR activity. *J Mater Chem A* 2013;1:3593-3599.
16. Hu Y, Zhao X, Huang Y and et.al. Synthesis of self-supported non-precious metal catalysts for oxygen reduction reaction with preserved nanostructures from the polyaniline nanofiber precursor. *J Power Sources* 2013;225:129-136.

17. Yuan X, Zeng X, Zhang H.-J and et.al. Improved performance of proton exchange membrane fuel cells with p-toluenesulfonic acid-doped Co-PPy/C as cathode electrocatalyst. *J Am Chem Soc* 2010;132:1754-1755.
18. Wu G, Johnston C.M, Mack N.H and et.al. Synthesis–structure–performance correlation for polyaniline–Me–C non-precious metal cathode catalysts for oxygen reduction in fuel cells. *J Mater Chem* 2011;21:11392-11405.
19. Wu G, More K.L, Xu P and et.al. A carbon-nanotube-supported graphene-rich non-precious metal oxygen reduction catalyst with enhanced performance durability. *Chem Commun* 2013;49:3291-3293.
20. Tran T, Singh K.P, Song M.Y and et.al. Iron–polypyrrole electrocatalyst with remarkable activity and stability for ORR in both alkaline and acidic conditions: a comprehensive assessment of catalyst preparation sequence. *J Mater Chem A* 2016;4:8645-8657.
21. Hu M, Yao Z, Wang X. Graphene-based nanomaterials for catalysis. *Ind Eng Chem Res* 2017;56:3477-3502.
22. Wang Q, Zhou Z.-Y, Lai Y.-J and et.al. Phenylenediamine-based FeNx/C catalyst with high activity for oxygen reduction in acid medium and its active-site probing. *J Am Chem Soc* 2014;136:10882-10885.
23. Li X.-G, Huang M.-R, Duan W, Yang Y.-L. Novel multifunctional polymers from aromatic diamines by oxidative polymerizations. *Chem Rev* 2002;102:2925-3030.
24. Wang P, Ma Z, Zhao Z, Jia L. Oxygen reduction on the electrocatalysts based on pyrolyzed non-noble metal/poly-o-phenylenediamine/carbon black composites: New insight into the active sites. *J Electroanal Chem* 2007;611:P. 87-95.
25. Zhu Y, Zhang B, Liu X and et.al. Unravelling the structure of electrocatalytically active Fe–N complexes in carbon for the oxygen reduction reaction. *Angew Chem Int Ed* 2014;53:10673-10677.
26. Парийская Е.А, Мазур Д.О, Курьсь Я.И и др. Влияние условий формирования на активность Co–N–C электрокатализаторов на основе поли-м-фенилендиамин в процессе восстановления кислорода. *Теорет. Эксперим. Химия* 2018; направлено в печать.
27. Курьсь Я.И, Уставицкая Е.А, Мазур Д.О и др. Нанокмпозиционные электрокатализаторы восстановления кислорода на основе полииндола, кобальта и ацетиленовой сажи. *Теорет Эксперим Химия* 2014;50:367-374.
28. Kurys Ya.I, Ustavytska O.O, Koshechko V.G, Pokhodenko V.D. Non-precious metal oxygen reduction nanocomposite electrocatalysts based on poly (phenylenediamines) with cobalt. *Electrocatalysis* 2015;6:117-125.
29. Sidik R.A, Anderson A.B. Co9S8 as a catalyst for electroreduction of O2: Quantum chemistry predictions. *J Phys Chem B* 2006;110:936-941.
30. Bard A.J, Faulkner L.R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, 2nd Ed.* New York: John Wiley & Sons, Inc.; 2001. 856 p.
31. Kovtyukhova N.I, Ollivier P.J, Martin B.R and et.al. Layer-by-layer assembly of ultrathin composite films from micron-sized graphite oxide sheets and polycations. *Chem Mater* 1999;11:771-778.
32. Kurys Ya.I, Ustavytska O.O, Koshechko V.G, Pokhodenko V.D. Structure and electrochemical properties of multilayer graphene prepared by electrochemical exfoliation of graphite in presence of benzoate ions. *RSC Adv* 2016;6:36050-36057.
33. Ustavytska O, Kurys Ya, Koshechko V, Pokhodenko V. One-step electrochemical preparation of multilayer graphene functionalized with Nitrogen. *Nanoscale Res Lett* 2017;12:175 (7 pages).
34. Manoj B, Kunjomana A.G. Study of stacking structure of amorphous carbon by X-ray diffraction technique. *Int J Electrochem Sci* 2012;7:3127-3134.
35. Wu G, Chen Z, Artyushkova K and et.al. Polyaniline-derived non-precious catalyst for the polymer electrolyte fuel cell cathode. *ECS Transactions* 2008;16:159-170.
36. Кошечко В.Г, Посудиевский О.Ю, Курьсь Я.И, Походенко В.Д. Нанокмпозиционные материалы на основе электропроводящих полимеров различного функционального назначения. *Теорет Эксперим Химия* 2017;53:269–278.
37. Schmidt-Winkel P, Lukens W.W, Zhao D and et.al. Siliceous mesostructured cellular foams with uniformly sized and shaped pores. *Mat Res Soc Symp Proc* 1999;576:241-246.

## CARBONIZED CO-N-C OXYGEN REDUCTION ELECTROCATALYSTS BASED ON NITROGEN-CONTAINING CONJUGATED POLYMERS AND NANOSCALE CARBON MATERIALS FOR LOW-TEMPERATURE FUEL CELLS

Ya.I. Kurys, O.O. Pariiska, V.G. Koshechko, V.D. Pokhodenko

Co-N-C electrocatalysts of oxygen reduction reaction (ORR), for which in 0,05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> inherent rather high both activity (Eonset ~ 775-800 mV vs. RHE) and stability during running, were obtained via carbonization of poly-m-phenylenediamine, polyindole, poly-5-aminoindole or poly-2,6-diaminopyridine (as nitrogen source) in presence of cobalt salt and nanoscale carbon materials (acetylene black, graphene oxide or multilayered graphene, including doped with nitrogen atoms). The influence of number of factors (obtaining conditions, type of used polymers or carbon materials etc.) on the composition of electrocatalysts and their activity in ORR was established. It was shown, that application during Co-N-C composites formation, of monomer with oxidant instead of preliminary obtained polymer don't reduce the activity of such electrocatalysts in ORR, that allows to avoid additional stage in preparation process of such type of materials.

# ДОСЛІДЖЕННЯ ЗАКОНОМІРНОСТЕЙ ВПЛИВУ РОБОЧОГО СЕРЕДОВИЩА НА ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ МАТЕРІАЛІВ ТВЕРДООКСИДНИХ ПАЛИВНИХ КОМІРОК ТА РОЗРОБЛЕННЯ МЕТОДІВ ЇХ ПІДВИЩЕННЯ

Осташ О.П., Подгурська В.Я., Василів Б.Д., Івасишин А.Д.,  
Васильєв О.Д.<sup>(1)</sup>, Прихна Т.О.<sup>(2)</sup>, Свєрдун В.Б.<sup>(2)</sup>, Бродніковський Є.М.<sup>(1)</sup>

Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України,  
вул. Наукова, 5, м. Львів, 79060, [fmidep17@gmail.com](mailto:fmidep17@gmail.com)

<sup>(1)</sup> Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М.Францевича НАН України,  
вул. Кржижановського, 3, м. Київ, 03142, [oleksa.vasylyev@gmail.com](mailto:oleksa.vasylyev@gmail.com)

<sup>(2)</sup> Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М.Бакуля НАН України,  
вул. Автозаводська, 2, м. Київ, 04074, [prikhna@ukr.net](mailto:prikhna@ukr.net)

Стабілізована оксидом ітрію цирконієва кераміка (YSZ) є чи не найпоширенішим матеріалом, який використовують як базовий складник керметів YSZ–Ni для виробництва анодів-підкладок твердооксидних паливних комірок (ТОПК). Хоча під час експлуатації анод контактує з воденьмісним середовищем, все ж трапляються випадки, коли в паливні протоки потрапляє повітря й окиснює нікелеву фазу в керметі YSZ–Ni, утворюючи оксид нікелю. На сьогодні вплив високо-температурного відновлення й подальшого окиснення (т. зв. redox), що циклічно повторюються, на структуру й фізико-механічні властивості матеріалів анода ТОПК вивчено недостатньо. Відомі літературні дані свідчать, що можливий двоякий вплив температури redox-циклування на властивості Ni-умісного анодного матеріалу [1–3]. Відомо, що для керамік 10Sc1CeSZ–NiO та YSZ–NiO вплив цього процесу на фізико-механічні характеристики залежить від температури обробки [4]. Зокрема, при 600°C він зумовлює слабші зміни структурно-фазового стану, ніж при 800°C [5, 6]. Також встановлено [7], що з підвищенням температури redox-циклування від 600 до 750°C після п'яти циклів міцність матеріалу зменшується на 10%.

Добре відомо, що електропровідність металевого Ni (біля  $1,4 \cdot 10^7$  См/м) значно вища, ніж кермету YSZ–Ni. Згідно з нашими даними, після витримання кераміки, спеченої з порошку NiO, упродовж 4 год чи більше у чистому водні при 600°C вона може повністю відновитися [8]. Результуюча електропровідність матеріалу становить біля  $(1-5) \cdot 10^6$  См/м. Однак, шляхом обробки кераміки NiO за цим режимом у суміші Ar–5 об.% H<sub>2</sub>, яку можна використовувати для поступового відновлення анодів ТОПК, досягають лише часткового відновлення частинок NiO з утворенням навколо них тонких облямівок металевого Ni завтовшки 0,1–0,3 мкм. Таким чином, електропровідність оброблюваного матеріалу є в діапазоні  $(1-5) \cdot 10^5$  См/м залежно від поруваності, середнього розміру частинок нікелевої фази та утворених контактів між нікелевими облямівками. Під час redox-обробки кераміки NiO відбувається структурна трансформація меж контактуючих частинок нікелевої фази, що підвищує міцність матеріалу.

У наших попередніх дослідженнях анодної кераміки ScCeSZ–NiO було виявлено, що за вибраних режимів redox-обробки, коли матеріал нагрівають у вакуумі та здійснюють проміжну дегазацію між етапами відновлення й

окиснення, може бути досягнуто суттєвого підвищення міцності (до 112%) та електричної провідності за температури обробки 600 °С [9, 10].

Останнім часом увагу вчених-матеріалознавців привернули нові класи матеріалів на основі шаруватого карбіду  $Ti_3AlC_2$  завдяки своїм винятковим властивостям. Цей карбід належить до т. зв. МАХ-фаз, які мають хімічну формулу:  $M_{n+1}AX_n$ , де  $M$  – перехідний метал,  $A$  – елемент групи А,  $X$  – вуглець та/або азот. Ці матеріали мають добру тепло- і електропровідність, низьку густину, високі міцність і модуль Юнга, високі термостійкість і хімічну тривкість, відносно низький коефіцієнт теплового розширення та добру механічну оброблюваність [11–13]. Завдяки такому поєднанню властивостей вони пропонуються для різних застосувань, особливо як високотемпературні конструкційні матеріали, в т. ч. для з'єднувачів ТОПК, зокрема, як альтернатива високохромистим сталям типу Crofer, традиційно використовуваним для таких з'єднувачів [14].

Незважаючи на ретельне дослідження жаростійкості матеріалів на основі  $Ti_3AlC_2$  в інтервалі температур 1000–1400 °С [15–18], відомі лише кілька результатів, отриманих за робочих температур ТОПК [19, 20]. Враховуючи аномально інтенсивне окиснення матеріалу на основі  $Ti_3AlC_2$  за 500 °С і особливо при 600 °С [19], велике значення має вивчення жаростійкості таких матеріалів у цьому діапазоні температур.

Мета роботи – вивчення фізико-механічних властивостей матеріалів анода і з'єднувача для ТОПК та виявлення зв'язку між їх структурно-фазовим станом і механічною поведінкою з урахуванням впливу робочого середовища.

### Матеріали і методики

Як матеріал анода-підкладки ТОПК досліджували кераміку 8YSZ–50NiO (оксид цирконію, стабілізований 8 мол.%  $Y_2O_3$ , з додатком 50 мас.% NiO), виготовлену в Forschungszentrum Jülich – Дослідному Центрі Юліх у Німеччині.

Матеріали системи Ti–Al–C для з'єднувачів ТОПК, розроблені в ІНМ НАНУ і ФМІ НАНУ, спікали у вакуумі з суміші порошків TiC,  $TiH_2$  і Al з наступним гарячим пресуванням під тиском 30 МПа за 1350 °С упродовж 1 год. Отримали

спечений матеріал такого фазового складу: 95 мас.%  $Ti_3AlC_2$  і 5 мас.% TiC. У режимі детектування відбитих електронів (BSD) на сканівному електронному мікроскопі (СЕМ) виявлено рівновісні зерна МАХ-фази  $Ti_3AlC_2$ , дрібні включення карбіду TiC і великі (4–7 мкм) пори (рис. 1а). Поруватість матеріалу, визначена за методом гідростатичного зважування, становила 22%. Після гарячого пресування спостерігали подрібнення структури та зниження поруватості до 1% (рис. 1б). Кількість фази  $Ti_3AlC_2$  зменшилася до 92 мас.%, а фази TiC збільшилася до 6 мас.%. Крім цього, тут було виявлено 2 мас.%  $Al_2O_3$ . Матеріал цієї системи, легований ніобієм у кількості 3,5 мас.%, що був виготовлений тим же способом, що й попередній, містив 56 мас.%  $(Ti, Nb)3AlC_2$ , 41 мас.% TiC і 3 мас.%  $Al_2O_3$ , а також рівномірно розподілені дрібні часточки  $Al_2O_3$  і малі (1–4 мкм) пори (рис. 1в).

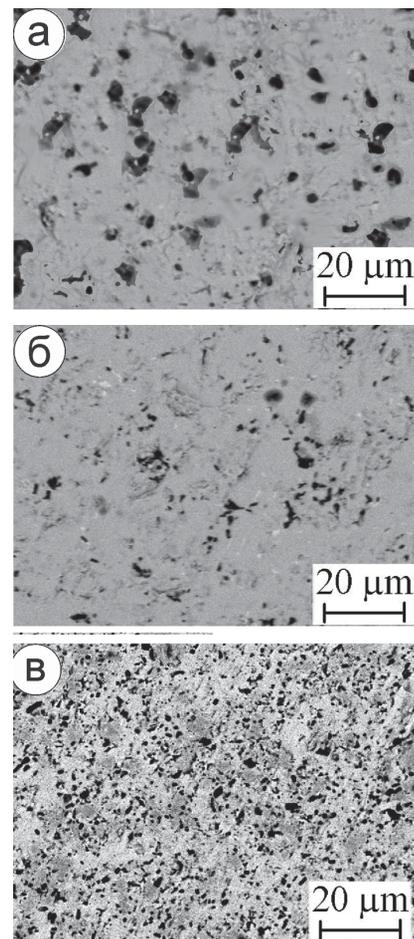


Рис. 1. СЕМ зображення (режим BSD) структури композитів: (а) на основі  $Ti_3AlC_2$  з поруватістю 22%; (б) на основі  $Ti_3AlC_2$  з поруватістю 1%; (в) на основі  $(Ti, Nb)3AlC_2$  з поруватістю 1%

Серії призматичних зразків 1·5 мм у перерізі та завдовжки 25 мм кераміки 8YSZ–50NiO обробляли у герметичній камері за певними режимами (табл. 1). Однократно відновлювали кераміку, нагріваючи у вакуумі від 20 до 600 °С чи 800 °С, витримуючи у воденьвмісному середовищі (суміші Ar–5 об.% H<sub>2</sub> чи водні чистоти 99,99 об.% H<sub>2</sub>) під тиском 0,15 МПа впродовж 4 год при 600 °С чи 1 год при 800 °С і охолоджуючи в аргоні до 20 °С. Redox-обробку здійснювали впродовж п'яти циклів за такою схемою [4, 21]: нагрівання у вакуумі від 20 до 600 °С чи 800 °С; витримування у воденьвмісному середовищі під тиском 0,15 МПа впродовж 4 год при 600 °С чи 1 год при 800 °С; вакуумування при цих температурах; витримування в повітрі впродовж 4 год при 600 °С чи 1 год при 800 °С; охолодження в повітрі до 20 °С. Нагрівали та охолоджували зі швидкістю 20 °С/хв. Після redox-циклування матеріал нагрівали у вакуумі до 600 чи 800 °С, відновлювали у воденьвмісному середовищі впродовж 4 год при 600 °С чи 1 год при 800 °С та охолоджували в аргоні до 20 °С. Відновлювали матеріал у суміші аргону і водню (Ar–5 об.% H<sub>2</sub>) або у чистому водні (99,99 об.% H<sub>2</sub>). Тривалість стадій відновлення/окиснення вибрали, враховуючи літературні дані [22], щоб забезпечити подібні умови для взаємодії матеріалу зі середовищами при 600 і 800 °С.

Жаростійкість матеріалів з'єднувача досліджували на призматичних зразках розміром 20·5·3 мм у повітрі за температури 600 °С. Зразки виготовляли електроерозійним методом, шліфували та полірували алмазними пастами.

Таблиця 1.

Режими обробки матеріалу анода

№ варіанта	Вид обробки	Середовище	Температура обробки, °С	Тривалість етапів обробки, год
1	R	Суміш Ar–H <sub>2</sub>	600	4
2	R	H <sub>2</sub>	600	4
3	RO	Суміш Ar–H <sub>2</sub> /повітря	600	4
4	RO	H <sub>2</sub> / повітря	600	4
5	R	Суміш Ar–H <sub>2</sub>	800	1
6	RO	Суміш Ar–H <sub>2</sub> /повітря	800	1

**Примітка:** R – однократне відновлення; RO – redox-циклування.

Випробування на жаростійкість були розділені на п'ять етапів, які мали тривалість: перший етап – 15 год, другий етап – 245 год, а останні три етапи – по 250 год. Кожний етап полягав у нагріванні до 600 °С у повітрі, витримування упродовж зазначеного часу та охолодження до кімнатної температури. Масу зразків вимірювали на аналітичній вазі перед випробуванням і після кожного етапу. Точність вимірювання маси була ±10<sup>-4</sup> г. Жаростійкість випробовуваних матеріалів оцінювали за параметром приросту маси тіла на одиницю площі його поверхні  $Dm/S$ .

Міцність матеріалу досліджували у повітрі при 20 °С за триточкового згину призматичних зразків. Руйнівні напруження визначали за діаграмами “навантаження–прогин” для матеріалу у вихідному стані ( $\sigma_{f0}$ ) і після обробки ( $\sigma_f$ ) та оцінювали його відносну міцність  $\sigma_f / \sigma_{f0}$ . Питому електропровідність  $s$  встановлювали у повітрі при 20 °С за чотириточковою схемою, яка полягала у вимірюванні за заданої сили постійного струму падіння потенціалу між заданими точками зразка [23].

Для мікроструктурного і фрактографічного аналізів застосовували сканівний електронний мікроскоп Carl Zeiss EVO-40XVP. Рентгеноструктурний аналіз проводили на дифрактометрі ДРОН–4.0 у монохроматичному  $CuK_{\alpha}$ -випромінюванні з фокусуванням за схемою Брегга–Брентано. Параметр тонкої структури – середній розмір  $D$  областей когерентного розсіювання нікелевої фази розраховували за програмами комплексу Win CSD [24] згідно з відомими методиками [25]. Зміну міжплощинної віддалі  $d$  кристалічної ґратки цирконієвої фази (лінія (220)) визначали методом Рітвельда [24], а залишкові напруження II роду  $s_r$  оцінювали за формулою [26]

$$\sigma_r = -\frac{E}{\nu} \cdot \frac{d - d_0}{d_0}, \quad (1)$$

де  $E$  – модуль Юнга,  $\nu$  – коефіцієнт Пуассона, значення яких вибрано згідно з [27];  $d_0$  – віддаль між площинами атомної ґратки цирконієвої фази (лінія (220)) матеріалу у вихідному стані. Термодинамічний аналіз здійснювали за зміною вільної енергії Гіббса реакцій відновлення оксиду нікелю та його окиснення згідно з рекомендаціями [28], використовуючи довідникові стандартні значення [29, 30].

## Результати та їх обговорення

**Термодинаміка на етапах відновлення й окиснення матеріалу анода.** Відомо [31], що в температурному діапазоні 630–680°C відбувається перехід від дифузійного до кінетичного (коли немає обмеження в доступі реагентів) механізму окиснення. Аналізуючи термодинаміку етапів відновлення та окиснення, було виявлено (табл. 2), що в інтервалі температур 600–800°C зміна вільної енергії Гібба ( $\Delta G$ ) є негативнішою, а константа рівноваги ( $K$ ) значно вища для реакції окиснення нікелю порівняно з його відновленням, тому оксидування інтенсивніше. Згідно з цим, зроблено висновки, що під час redox-циклування при вищій температурі етап окиснення Ni стає швидшим, ніж етап відновлення NiO. Таким чином, ймовірність збереження невідновлених часток оксиду нікелю є високою, якщо період віднов-

лення був надто коротким. У такому випадку результуюча структура не відповідає вимогам щодо однорідності та, як результат, функціональної ефективності анода-підкладки.

**Температура обробки 600 °С.** Витримування кераміки YSZ–NiO за температури 600°C упродовж 4 год у суміші Ar–5 об.% H<sub>2</sub>, яка може бути використана для поступового відновлення анодів ТОПК (варіант 1 у табл. 1), призводить до часткового відновлення часточок NiO за дифузійним механізмом. На їх поверхні утворюються тонкі облямівки нікелю товщиною 0,1–0,3 мкм (рис. 2а). Субструктуру цих облямівок оцінювали за середнім розміром  $D$  областей когерентного розсіювання нікелевої фази (рис. 3а), розрахованим на підставі даних рентгенівського аналізу. Цей параметр для варіанта 1 становив 45 нм. Зниження міцності матеріалу до 84% порівняно з вихідною керамікою YSZ–NiO (рис. 3в), можливо, викликане частковим структурним перетворенням нікелевої фази з наступним незначним зменшенням об'єму. Воно проявляється у мішаному (крихко-в'язкому) мікромеханізмі руйнування (рис. 2б). При цьому не виявлено помітної зміни оксид-цирконієвого каркасу. Порівняно з вихідним матеріалом залишкові напруження також не змінюються (рис. 3б). Електропровідність матеріалу  $2,7 \cdot 10^5$  См/м забезпе-

Таблиця 2.

Результати термодинамічного аналізу для матеріалу анода

Реакція	$\Delta G$ , кДж/моль	$K$	$\Delta G$ , кДж/моль	$K$
	600°C		800°C	
Відновлення	-41	$2,7 \cdot 10^2$	-43	$1,3 \cdot 10^2$
Окиснення	-159	$3 \cdot 10^9$	-145	$1 \cdot 10^7$

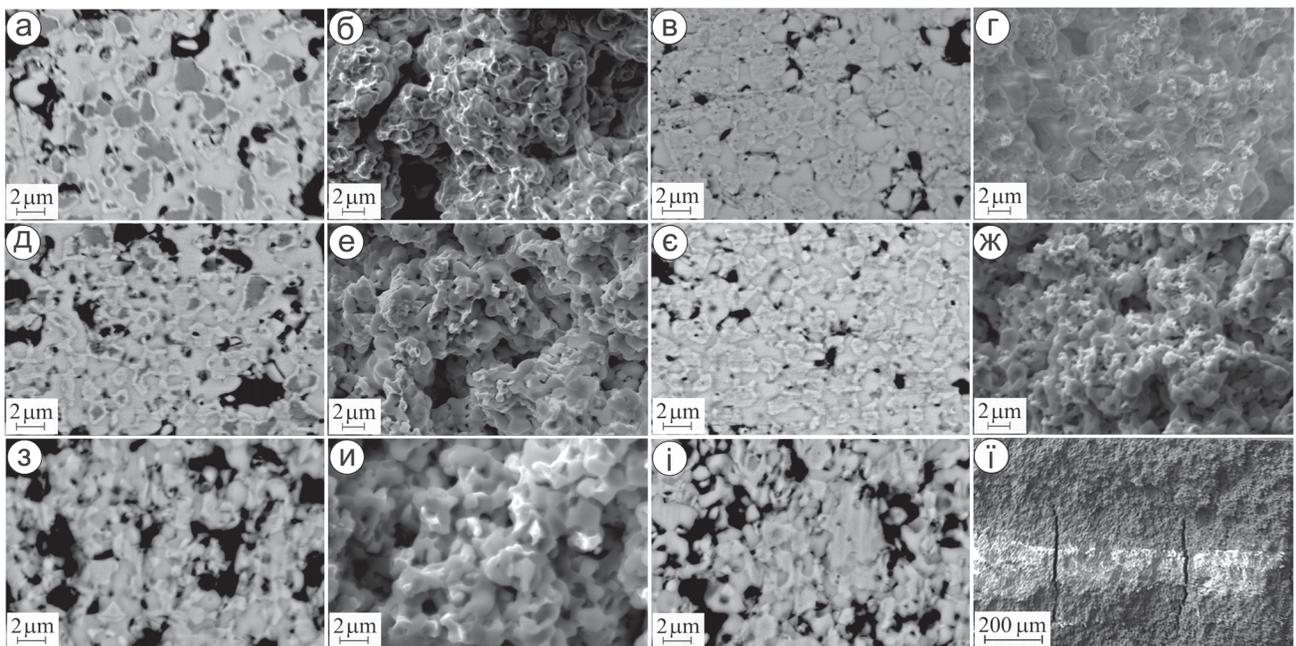


Рис. 2. SEM мікроструктури (а, в, д, е, з, і – режим BSD) і мікрофрактограми (б, г, е, ж, и, ї – режим SE) зразків матеріалу варіантів № 1 (а, б), 2 (в, г), 3 (д, е), 4 (е, ж), 5 (з, и) та 6 (і, ї) (див. табл. 1).

чуються тонкими облямівками Ni на часточках NiO, об'єднаними в мережу (рис. 3г).

Інтенсивніше відновлення кераміки YSZ–NiO за тим же дифузійним механізмом відбувається в чистому водні (варіант 2 у табл. 1). Упродовж 4 год утворюється структура повністю відновлених часточок Ni (рис. 2в). Параметр субструктури (середній розмір  $D$ ) цих часточок становив 41 нм, що менше, ніж для варіанта 1 (рис. 3а). Одночасно відбувається зменшення на 41,6% об'єму вихідних часточок NiO [32]. Нанопори на часточках Ni, утворені внаслідок їх усадки, а також пори в структурі матеріалу між цими часточками запобігають виникненню залишкових розтягальних напружень (рис. 3б). Зміна питомого об'єму та утворення пор в нікелевій фазі зумовлює втрату значного відсотка міжчасточкових зв'язків і порушує цілісність матеріалу, що відображається в переважно міжзеренному мікромеханізмі руйнування (рис. 2г). Міцність матеріалу знизилася до 48% порівняно з вихідною керамікою YSZ–NiO (рис. 3в). Завдяки повному віднов-

ленню нікелевої фази досягається висока електропровідність матеріалу (рис. 3г), що є порівняною з аналогічними функціональними матеріалами [31].

Згідно з нашими даними [8], існує істотна різниця в механічній поведінці кераміки NiO після redox-обробки порівняно з однократно відновленим матеріалом за температури обробки 600°C. Під час обробки відбувається структурна перебудова меж контактуючих часточок нікелевої фази, що спричиняє підвищення міцності. У зразках після redox-обробки зафіксовано череззеренний відкольний мікромеханізм руйнування під час навантаження згином. Цей мікромеханізм свідчить про вищу міжзеренну когезивну міцність нікелевої фази порівняно з граничним напруженням череззеренного відколювання. Така технологія обробки була використана для підвищення міцності та електропровідності кермету YSZ–Ni. Під час циклічної redox-обробки на етапі окиснення за температури 600°C упродовж 4 год у повітрі відбулося повне окиснення попередньо відновлених нікелевих облямівок на часточках NiO (варіант 3 у табл. 1, рис. 2д), а також часточок Ni (варіант 4, рис. 2е) за дифузійним механізмом. Після п'яти циклів redox-обробки при 600°C із кінцевим етапом відновлення (варіант 3) більшість часточок NiO повністю відновилися, сформувавши при цьому безперервну мережу електропровідного матеріалу в каркасі з цирконієвої кераміки (рис. 2д), що дало значення питомої електропровідності матеріалу  $7 \cdot 10^5$  См/м (рис. 3г). Фрагментація грубих зерен нікелевої фази призвела до більш тонкої структури оброблюваного матеріалу. Параметр субструктури ( $D$ ) відновлених часточок для варіанта 3 був близький до варіанта 1 і становив 44 нм (рис. 3а). Таким чином, не виявлено помітної зміни субструктури нікелевих часток.

На рентгенівських дифрактограмах виявлено зменшення кута  $2\theta$ , який відповідає цирконієвій фазі в керметі після redox-обробки. Відповідно до формули Вульфа-Брегга

$$2d \sin\Theta = n\lambda, \quad (2)$$

де  $n$  – позитивне ціле число, а  $\lambda$  – довжина хвилі; відстань між площинами в атомній ґратці ( $d$ ) цирконієвої фази збільшується, внаслідок чого (див. (1)) залишкові напруження II

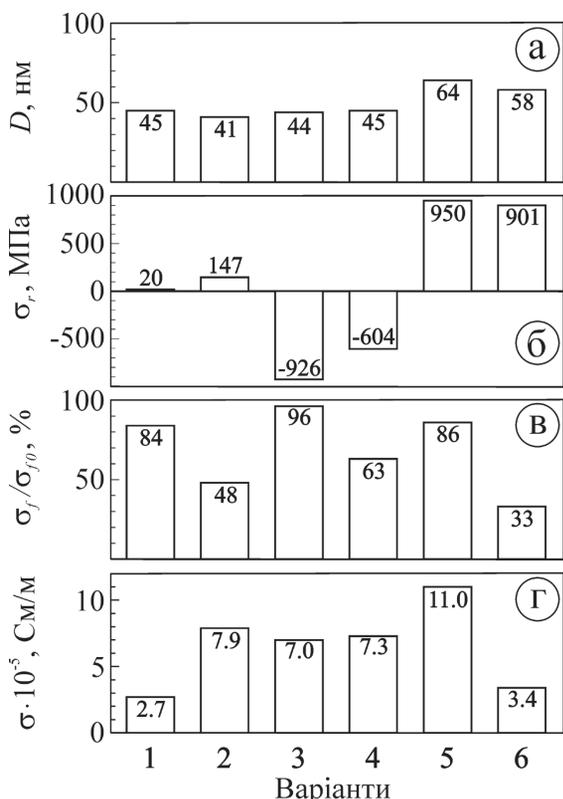


Рис. 3. Середній розмір областей когерентного розсіювання  $D$  нікелевої фази (а), залишкові напруження II роду  $\sigma_r$  у цирконієвій фазі (б), відносна міцність  $\sigma_f/\sigma_{f0}$  (в) та питома електропровідність  $\sigma$  (г) для матеріалу варіантів №1–5 (див. табл. 1)

роду ( $\gamma$ ) помітно релаксують у матеріалі варіантів 3 та 4 порівняно з вихідним матеріалом (рис. 3б). Це позитивно впливає на механічну поведінку матеріалу, особливо варіанта 3 (рис. 3в). У випробуваних зразках варіантів 3 і 4 зауважено мішаний мікромеханізм руйнування (рис. 2е та 2ж відповідно). Поверхні руйнування містять ділянки крихкого відколу керамічної матриці, що чергуються з мікрров'язкими ділянками руйнування відновленого нікелю (рис. 2е). Як і у випадку кераміки NiO [8], цей режим обробки забезпечує вищу міцність зчеплення між часточками цирконієвої та нікелевої фаз у керметі YSZ–Ni порівняно з однократно відновленим матеріалом.

**Температура обробки 800 °С.** Для зменшення тривалості етапу відновлення поведінку кераміки YSZ–NiO оцінювали за redox-циклування при 800 °С. Під час однократного витримання матеріалу в суміші Ar–5 об. % H<sub>2</sub> за цієї температури (варіант 5 у табл. 1) часточки NiO повністю відновлюються упродовж 1 год (рис. 2з) за дифузійним механізмом набагато вищої інтенсивності порівняно з варіантом 1. Відновлені частки Ni пронизані нанопорами. Трансформація NiO до Ni здійснюється швидко з утворенням порівняно грубої субструктури (параметр  $D$  відновлених часток становив 64 нм, див. рис. 3а). Дані рентгенівського аналізу показали збільшення кута  $2\theta$  для однократно відновленого матеріалу при 800 °С. Отже, відстань між площинами в атомній ґратці ( $d$ ) цирконієвої фази зменшується, що призводить до значного зростання залишкових напружень II роду ( $\gamma$ ) у матеріалі варіанта 5 порівняно з вихідним матеріалом (рис. 3б). Однократно відновлений матеріал має дещо нижчу міцність порівняно з вихідною керамікою (рис. 3в, варіант 5), але істотно вищу електропровідність порівняно з матеріалом, обробленим при 600 °С (рис. 3г, варіанти 5 і 1 відповідно).

У випробуваних зразках варіанта 5 зауважено мішаний мікромеханізм руйнування (рис. 2и), подібний до виявленого у зразках обробленої redox-циклуванням кераміки YSZ–NiO при 600 °С. Це також підтверджує, що однократне відновлення при 800 °С не порушує цілісності каркасу цирконієвої фази, а часткове зниження міцності зумовлене перетворенням у нікелевій фазі.

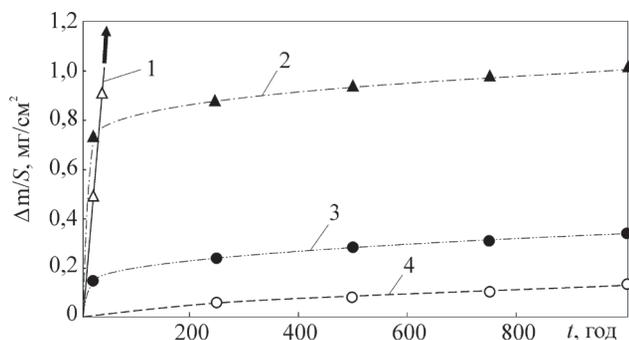
Всупереч позитивному впливу redox-обробки кераміки YSZ–NiO при 600 °С, спостерігається негативна тенденція для міцності кераміки YSZ–NiO під час обробки при 800 °С (рис. 3в, варіант 6). В обидвох випадках обробки кераміки YSZ–NiO отримані структури є подібними (рис. 2і у порівнянні з рис. 2д), за винятком специфічного внутрішнього прошарку зразків після обробки при 800 °С (рис. 2і).

Як зазначено вище, кінетичний механізм окиснення за цієї температури інтенсифікує ріст невідновленого об'єму анода під час redox-циклування. Спостерігали дві різні картини на поверхні зламу зразка, обробленого при 800 °С. У відновлених зовнішніх шарах переважає мішаний мікромеханізм руйнування, що включає череззеренний відкол часток цирконієвої фази та міжзеренне руйнування уздовж меж контакту часток нікелевої фази (рис. 2і). Оскільки в зламі часточки нікелю менших розмірів виглядають незруйнованими, то можливо, що під час redox-обробки вони коагулюють, утворюючи агломерати з низькою міцністю зчеплення з каркасом цирконієвої фази. Таким чином, цей мікромеханізм руйнування є таким же енерговитратним, як і той, що виявлено для матеріалу після redox-обробки при 600 °С (рис. 2е). У невідновленому внутрішньому шарі анода домінує відкольне руйнування через грубі агломерати оксидів цирконію та нікелю, а зрідка спостерігаються ознаки міжзеренного руйнування уздовж меж контакту часток меншого розміру (рис. 2і). Незважаючи на подібні рівні залишкових напружень II роду в цирконієвій фазі, які були оцінені для всього відновленого об'єму (рис. 3б, варіант 5) та зовнішнього відновленого шару (варіант 6) відповідно, на цілісність матеріалів цих варіантів впливають різні структурні чинники. Загальна міцність матеріалу після redox-обробки при 800 °С значно знижується внаслідок утворення під час циклування системи мікротріщин, розміщених у внутрішньому шарі зразка перпендикулярно до його поверхні (рис. 2і). Ці мікротріщини зароджуються внаслідок градієнта напружень на межах між відновленими та невідновленими шарами внаслідок теплового розширення (коефіцієнти теплового розширення для фаз YSZ, NiO та Ni становлять  $10,9 \cdot 10^{-6}$ ,  $14,1 \cdot 10^{-6}$  та  $16,4 \cdot 10^{-6}/\text{K}$  відповідно [33]). Від-

новлений шар показав питому електропровідність  $3,4 \cdot 10^5$  См/м (рис. 3г, варіант б), яка є задовільною для анодів ТОПК. Однак ця величина нижча, ніж для матеріалу, однократно відновленого при  $800^\circ\text{C}$  (варіант 5). Крім цього, невідновлений шар із дуже низькою електропровідністю стає суттєвою перешкодою для досягнення необхідної електрохімічної ефективності паливної комірки. Отже, всупереч позитивному ефекту redox-обробки при  $600^\circ\text{C}$  на міцність і електропровідність кермету YSZ–Ni, така обробка при  $800^\circ\text{C}$  призводить до негативного результату.

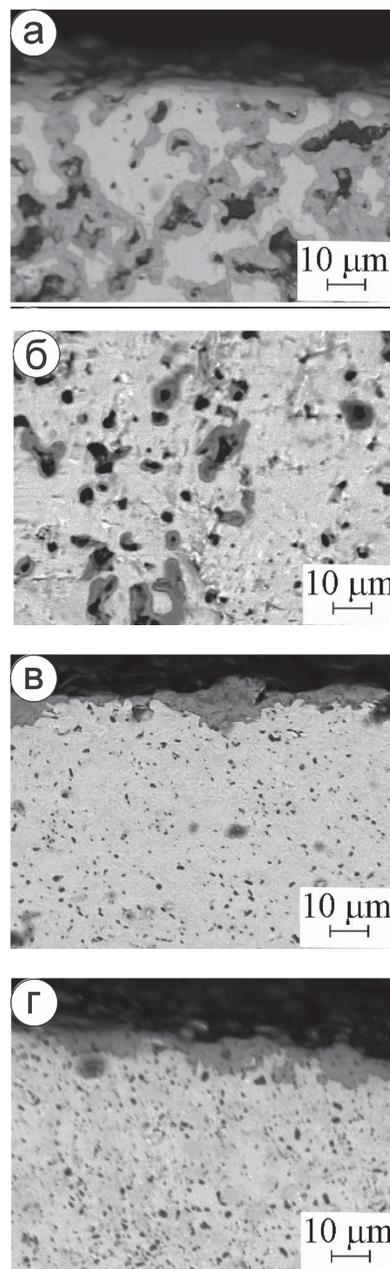
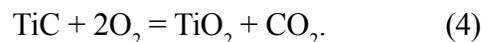
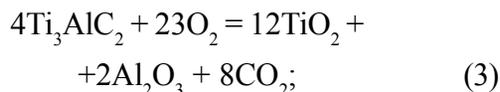
**Жаростійкість МАХ-фаз за температури  $600^\circ\text{C}$  у повітрі.** На підставі залежностей приросту маси на одиницю площі ( $\Delta m/S$ ) від часу окиснення при  $600^\circ\text{C}$  для випробуваних матеріалів на основі  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  встановлено (рис. 4), що для матеріалу з поруватістю 22% він монотонно зростає й досягає значення  $24 \text{ мг/см}^2$  після витримки впродовж 437 год. Швидке окиснення цього матеріалу можна пояснити інтенсивним проникненням кисню в матеріал через пори. Внаслідок цього окиснюється не тільки поверхня зразка, але й поверхні пор в об'ємі матеріалу (рис. 5а, б).

Інтенсивність окиснення матеріалу на основі  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  з поруватістю 1% при  $600^\circ\text{C}$  висока на початковій стадії випробування (рис. 4). Проте через 15 год параметр  $\Delta m/S$  зростає значно повільніше і після 1000 год експозиції становить усього  $1,0 \text{ мг/см}^2$ . Методом EDS встановлено хімічний склад в об'ємі зразка та його приповерхневому шарі (табл. 3). Виявлено, що у приповерхневому шарі відбувається



**Рис. 4.** Кінетика окиснення у повітрі при  $600^\circ\text{C}$  композитів: 1 – на основі  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  з поруватістю 22%; 2 – на основі  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  з поруватістю 1%; 3 – на основі  $(\text{Ti, Nb})_3\text{AlC}_2$  з поруватістю 1%; 4 – на основі  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  з поруватістю 1% після попереднього окиснення в повітрі при  $1200^\circ\text{C}$  впродовж 2 год.

заміщення вуглецю на кисень. Це означає, що тут часточки  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  і  $\text{TiC}$  імовірно частково окиснюються до  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  та газоподібної  $\text{CO}$  або  $\text{CO}_2$  фази, яка випаровується. Загальні рівняння для реакцій окиснення такі:



**Рис. 5.** SEM зображення (режим BSD) окиснених при  $600^\circ\text{C}$  впродовж 1000 год композитів: а – на основі  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  з поруватістю 22%; б – окиснені пори в об'ємі цього матеріалу; в – на основі  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  з поруватістю 1%; г – на основі  $(\text{Ti, Nb})_3\text{AlC}_2$  з поруватістю 1%

Літературні дані [19] вказують на те, що плівка, утворена при 600 °С на поверхні матеріалу  $Ti_3AlC_2$  з 5 об. %  $TiC$ , складалася з аморфного  $Al_2O_3$ , анатазу та рутилу  $TiO_2$ . Формування анатазу з  $Ti_3AlC_2$  призвело до збільшення напруження через різницю коефіцієнтів їх об'ємного розширення. Тому швидке зростання значень  $\Delta m/S$  матеріалу на основі  $Ti_3AlC_2$  з поруватістю 1% на першому етапі випробування може бути пов'язане з інтенсивним утворенням приповерхневого шару з низькою захисною здатністю через утворені мікротріщини, а також з можливістю проникнення кисню через мікропори в об'єм матеріалу. Після довготривалої витримки, коли поверхня мікропор покрилася оксидами і товщина оксидних плівок зросла (рис. 5в), дифузія кисню в об'єм, а  $Ti$  та  $Al$  назовні сповільнюється. Внаслідок цього інтенсивність окиснення знижується. На підставі цих результатів було припущено, що попереднє окиснення з метою утворення захисного оксидного шару може покращити жаростійкість матеріалів на основі  $Ti_3AlC_2$ . Встановлено, що внаслідок попереднього окиснення при 1200 °С упродовж 2 год утворюється щільна плівка, яка складається з  $Al_2O_3$  і рутилу без анатазу [34]. Попередньо окиснений матеріал упродовж усього випробування не демонструє подальшого помітного збільшення приросту маси на одиницю площі. Значення  $\Delta m/S$  у цьому випадку не перевищує 0,11 мг/см<sup>2</sup> після 1000 год експозиції (рис. 4).

Досліджуючи вплив  $Nb$  на властивості матеріалу системи  $Ti-Al-C$ , коли формується композит на основі МАХ-фази  $(Ti, Nb)_3AlC_2$  з поруватістю 1%, встановлено, що незважаючи на більший вміст  $TiC$ , параметр  $\Delta m/S$  для цього матеріалу зростає повільніше, ніж для матеріалу без  $Nb$  (рис. 4). Після витримки впродовж

1000 год при 600 °С значення  $\Delta m/S$  у першому випадку становить 0,34 мг/см<sup>2</sup>, що приблизно в 3 рази менше, ніж у другому.

Відомо [35], що карбіди  $TiC$  сприяють окисненню композитів на основі МАХ-фази  $Ti_3SiC_2$ . Протиріччя цього висновку з отриманими результатами можна пояснити позитивним впливом  $Nb$  на жаростійкість матеріалу на основі  $Ti_3AlC_2$ . EDS аналіз показує, що вміст  $Ti$ ,  $Al$  і  $Nb$  у приповерхневому шарі матеріалу на основі  $(Ti, Nb)_3AlC_2$  менший, ніж в об'ємі матеріалу (табл. 3). Але тут вміст  $Al$  значно менший, ніж в матеріалі без  $Nb$ . Тому доцільно припустити, що приповерхневий шар в композиті на основі  $(Ti, Nb)_3AlC_2$  складається переважно з оксиду  $TiO_2$  та незначної кількості оксиду  $Al_2O_3$ . Згідно з працею [17], формування щільного шару  $Al_2O_3$  є причиною високої жаростійкості матеріалів на основі  $Ti_3AlC_2$ . Тому матеріал, легований ніобієм, мав би бути менш жаростійким, ніж матеріал без нього. Проте в праці [36] зроблено висновок, що  $Nb$  у твердому розчині з  $TiO_2$  покращує жаростійкість сплавів системи  $Ti-Al-Nb$  шляхом гальмування масообміну плівкою  $TiO_2$ . Очевидно, що у випадку композитів на основі  $Ti_3AlC_2$  таким же чином проявляється позитивний вплив ніобію.

## Висновки

1. Показано, що для підвищення міцності та електропровідності матеріалу анода-підкладки ТОПК за використання вихідної кераміки системи  $YSZ-NiO$  ефективним є застосування розробленої технології циклічної redox-обробки. На підставі експериментальних даних встановлено, що поліпшення фізико-механічних властивостей цього матеріалу забезпечує така обробка при 600 °С, використовуючи як технологічне середовище суміш  $Ar-5$  об. %  $H_2$ .

2. Кандидатними матеріалами для виготовлення з'єднувальних елементів ТОПК є композити на основі МАХ-фаз  $Ti_3AlC_2$  або  $(Ti, Nb)_3AlC_2$ . Встановлено, що для забезпечення довготривалої жаростійкості цих матеріалів необхідно обмежувати їх поруватість (до 1%) або застосовувати попереднє короткочасове окиснення в повітрі при 1200 °С.

Таблиця 3.  
EDS аналіз хімічного складу (ат. %) матеріалу на основі  $Ti_3AlC_2$  з поруватістю 1 %

Матеріали	Ti		Al		C		Nb		O	
	V	F	V	F	V	F	V	F	V	F
$Ti_3AlC_2$	51,3	23,7	14,8	8,1	34,6	0	0	0	0	68,2
$Ti_3AlC_2$ з Nb	44,1	25,3	14,9	3,3	42,8	0	1,4	0,6	0	70,1

**Примітка:** V – об'єм матеріалу, F – приповерхневий шар.

## REFERENCES

## [СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ]

1. Sarantaridis D, Atkinson A. Redox cycling of Ni-based solid oxide fuel cell anodes: a review. *Fuel Cells* 2007; 3:246-258.
2. Ettler M., Timmermann H., Malzbender J. et al. Durability of Ni anodes during reoxidation cycles. *J Power Sources* 2010; 195:5452-5467.
3. Fergus J. W., Hui R., Li X. et al., editors. *Solid Oxide Fuel Cells. Materials Properties and Performance*. Boca Raton (USA): CRC Press, 2009. 314 p.
4. Васильєв Б.Д., Осташи О.П., Подгурська В.Я та ін. Спосіб обробки NiO-вмісних анодів твердооксидної паливної комірки. Патент України №78992. Оpubл. 10.04.13; Бюл. № 7.
5. 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.
6. Tikekar N, Armstrong T, Virkar A. Reduction and reoxidation kinetics of Ni-based SOFC anodes. *J Electrochem Soc* 2006; 153:A654-A663.
7. Faes A, Hessler-Wyser A, Zryd A. A review of RedOx cycling of solid oxide fuel cells anode. *Membranes* 2012; 2:585-664.
8. Podhurs'ka V.Y, Vasylyv B.D, Ostash O.P et al. Structural transformations in the NiO-containing anode of ceramic fuel cells in the course of its reduction and oxidation. *Materials Sci* 2014; 49(6):805-811
9. Ostash O.P., Vasylyv B.D., Podhurs'ka V.Y et al. Optimization of the properties of 10Sc1CeSZ-NiO composite by the redox treatment. *Materials Sci* 2011; 46(5):653-658.
10. Vasylyv B.D, Podhurs'ka V.Y, Ostash O.P et al. Influence of reducing and oxidizing media on the physicochemical properties of ScCeSZ-NiO and YSZ-NiO ceramics. *Materials Sci* 2013; 49(2):135-144.
11. Radovic M, Barsoum M.W. MAX phases: bridging the gap between metals and ceramics. *Amer Ceram Soc Bull* 2013; 92(3):20-27.
12. Barsoum M.W, Yoo H-I, Polushina I.K et al. Electrical conductivity, thermopower, and Hall effect of  $Ti_3AlC_2$ ,  $Ti_4AlN_3$ , and  $Ti_3SiC_2$ . *Phys Rev* 2000; 62(15):1094-1098.
13. Prikhna T, Cabioc'h T, Gawalek W et al. Study of thermal stability and mechanical characteristics of MAX-phases of Ti-Al-C(N) system and their solid solutions. *Advan Sci Technol* 2014; 89:123-128.
14. Ivasyshyn A.D, Ostash O.P, Prikhna T.O et al. Influence of technological media on the mechanical and physical properties of materials for fuel cell. *Materials Sci* 2015; 51(2):149-157.
15. Barsoum M.W, Tzenov N, Procopio A et al. Oxidation of  $Ti_{n+1}AlX_n$  ( $n = 1-3$  and  $X = C, N$ ): II. Experimental Results. *J Electrochem Soc* 2001; 148(8):551-562. doi:10.1149/1.1380256
16. Song G.M, Pei Y.T, Sloof W.G et al. Early stages of oxidation of  $Ti_3AlC_2$  ceramics. *Mater Chem Phys* 2008; 112:762-768.
17. Wang X.H, Zhou Y.C. Oxidation behavior of  $Ti_3AlC_2$  at 1000-1400 °C in air. *Corros Sci* 2003; 45:891-907.
18. Taotao A. High-temperature oxidation behavior of un-dense  $Ti_3AlC_2$  material at 1000 °C in air. *Ceram Int* 2012; 38:2537-2541.
19. Wang X.H, Zhou Y.C. Oxidation behavior of TiC-containing  $Ti_3AlC_2$  based material at 500-900 °C in air. *Mat Res Innovat* 2003; 7:381-390. doi:10.1007/s10019-003-0278-7
20. Pang W.K, Low I.M, O'Connor B.H et al. Oxidation characteristics of  $Ti_3AlC_2$  over the temperature range 500-900 °C. *Mater Chem Phys* 2009; 117:384-389.
21. Podhurska V, Vasylyv B, Ostash O et al. Influence of treatment temperature on microstructure and properties of YSZ-NiO anode materials. *Nanoscale Res Lett* 2016; 11:93. doi:10.1186/s11671-016-1306-z
22. Faes A, Nakajo A, Hessler-Wyser A et al. Redox study of anode-supported solid oxide fuel cell. *J Power Sources* 2009; 193:55-64.
23. 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.
24. Akselrud L.G, Zavaliy P.Y, Grin Y.N et al. Use of the CSD program package for structure determination from powder data. *Mat Sci Forum* 1993; 133:335-342. doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.133-136.335
25. Васильєв Д.М. Дифракционные методы исследования структур. М.: Металлургия; 1977. 248 с.
26. Вейберг Ф. Приборы и методы физического металловедения. М.: Мир; 1973. 428 с.
27. Sun B, Rudkin R.A, Atkinson A. Effect of thermal cycling on residual stress and curvature of anode-supported SOFCs. *Fuel Cells* 2009; 6:805-813.
28. Ярославцев А.Б. Основы физической химии. М.: Научный мир; 1998. 230 с.
29. Мищенко К.П, Равдель А.А. Краткий справочник физико-химических величин. Л.: Химия; 1974. 200 с.
30. Mills I, Cvitas T, Homann K et al. *Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry*. Oxford: Blackwell Science Ltd.; 1993. 165 p.
31. Peraldi R, Monceau D, Pieraggi B. Correlations between growth kinetics and microstructure for scales formed by high-temperature oxidation of pure nickel. I. Morphologies and microstructures. *Oxid Met* 2002; 58:249-273.
32. 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.
33. Mori M, Yamamoto T, Itoh H et al. Thermal expansion of nickel-zirconia anodes in solid oxide fuel cells during fabrication and operation. *J Electrochem Soc* 1998; 145:1374-1381.
34. Wang X.H, Zhou Y.C. Improvement of intermediate-temperature oxidation resistance of  $Ti_3AlC_2$  by pre-oxidation at high temperatures. *Mat Res Innovat* 2003; 7:205-211. doi:10.1007/s10019-033-0252-4
35. Barsoum M.W, El-Raghy T, Ogbuji L. Oxidation of  $Ti_3SiC_2$  in air. *J Electrochem Soc* 1997; 144:2508-2516. doi: 10.1149/1.1837846
36. Jiang H, Hirohasi M, Lu Y et al. Effect of Nb on the high temperature oxidation of Ti-(0-50 at. %)Al. *Scripta Mater* 2002; 46:639-643.

INVESTIGATION OF REGULARITIES OF OPERATIONAL ENVIRONMENT INFLUENCE  
ON PHYSICAL AND MECHANICAL CHARACTERISTICS OF SOLID OXIDE FUEL CELL  
MATERIALS AND THE ELABORATION OF METHODS FOR THEIR IMPROVEMENT

Ostash Orest, Podhurska Viktoriya, Vasyliv Bogdan, Ivasyshyn Andrij,  
Vasylyev Oleksandr, Prikhna Tetyana, Sverdun Volodymyr, Brodnikovskiy Yehor

The YSZ–NiO ceramics for solid oxide fuel cell (SOFC) anodes and composites based on MAX-phases of Ti–Al–C system for SOFC interconnects have been investigated in order to search ways for structural optimization and improvement of their service characteristics. It was shown that in order to increase the strength and electrical conductivity of the SOFC anode-substrate material based on YSZ–NiO system ceramics, the application of the developed technology of cyclic redox treatment is effective. On the basis of experimental data, it was determined that improvement of the physical and mechanical properties of this material is provided by such treatment at 600° C using Ar–5 vol.% H<sub>2</sub> mixture as the technological medium. It was substantiated that developed composites based on Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> or (Ti, Nb)<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> MAX-phases are candidate materials for the SOFC interconnects, since they prevail the used Crofer steel taking into account such characteristics as density (SOFC weight), strength and heat resistance. It was established that in order to ensure the long-term heat resistance of these materials it is necessary to limit their porosity (up to 1%) and to apply preliminary short-term (2 h) oxidation in air at 1200° C.

# ОЛІГОМЕРНІ ТА ПОЛІМЕРНІ ДОНОРИ ПРОТОНІВ І ГІДРОКСИД-АНІОНІВ ТА НАНОСТРУКТУРОВАНІ ОРГАНО-НЕОРГАНІЧНІ ПОЛІМЕРНІ МЕМБРАНИ НА ЇХ ОСНОВІ

Гуменна М.А., Стрюцький О.В., Клименко Н.С., Клепко В.В., Шевченко В.В.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,  
Харківське шосе, 48, 02160, Київ, valpshevchenko@gmail.com

## Вступ

Паливні елементи (ПЕ), в яких як твердий електроліт використовуються полімерні йонообмінні мембрани (протон- та гідроксил-йонпровідні), привертають інтерес як ефективні альтернативні екологічно безпечні джерела енергії [1-4]. Паливом в ПЕ такого типу найчастіше є водень, а також низькомолекулярні спирти, в першу чергу метанол, які можуть слугувати як джерелом протонів, так і гідроксиланіонів [2-4].

Для ефективного функціонування ПЕ даного типу одним з визначальних факторів є характеристики полімерних мембран. Як полімерні протонобмінні мембрани (ПОМ) найбільшого поширення набули аліфатичні перфторовані полімери (типу "Nafion"), що містять у своєму складі протонодонорні сульфокислотні групи і потребують наявності вологи для свого функціонування, а тому межа їх експлуатації становить (80-90)°C [1, 5, 6]. При цьому як каталізатори окиснення палива (водню або спиртів) використовуються високоцінні платиновмісні сполуки, які, однак, є дуже чутливими до отруєння монооксидом вуглецю [6-9]. З іншого боку підвищення ефективності полімер-електролітних водневих ПЕ, в тому числі прискорення електрохімічних процесів, застосування каталізаторів неплатинового типу, використання водню з порівняно високим вмістом монооксиду вуглецю, а також спрощення конструкції самого ПЕ в цілому [5-6] пов'язане насамперед з підвищенням тем-

ператур їх функціонування до (100-200)°C [5-7, 9]. Даний температурний інтервал експлуатації висуває на перший план актуальність задачі створення термостабільних ПОМ, здатних функціонувати в умовах низької вологості, або її відсутності.

Останніми роками все більшу увагу як полімерні електроліти для ПЕ привертають аніонообмінні мембрани, в яких відбувається обмін гідроксил-йонів. Вони функціонують в лужному середовищі, що має ряд переваг, серед яких можливість застосування більш дешевих каталізаторів (Ag, Ni) за температур до 80 °C [2].

В даній роботі запропоновано олігомерні та полімерні донори протонів (здатних до протонної провідності за відсутності зволоження при температурах вище 100 °C) та гідроксид-аніонів нового типу, а також розроблені методи отримання наноструктурованих органо-неорганічних полімерних мембран для ПЕ на їх основі.

## Результати та їх обговорення

### Полімерні донори протонів кислотного типу різної молекулярної архітектури та органо-неорганічні протонобмінні мембрани на їх основі

Перспективним напрямком вирішення проблеми створення ПОМ для функціонування за температур вище 100°C є синтез наноструктурованих гібридних органо-неорганічних полімерних мембран золь-гель методом. Такі мембрани поєднують в собі високу механічну міцність і термічну стабільність неорганічної

металоксидної складової та гнучкість органічної складової [5, 9, 10]. Утворювана при цьому гетерогенна структура сприяє формуванню за рахунок органічної складової впорядкованих протонпровідних каналів, що являється однією з основних умов забезпечення високого рівня протонної провідності [5, 11].

Для підвищення температур функціонування ПОМ в безводних умовах до (100-200) °С також широко застосовується заміна водного протонопровідного середовища в їх складі на безводні. Перспективним напрямком створення безводних протонопровідних середовищ для полімерних протонобмінних мембран (ПОМ) є низькомолекулярні протонні ІР, що, однак, схильні до дифузії з їх об'єму в процесі експлуатації [5, 8], тим самим погіршуючи їх функціональні характеристики. Альтернативним напрямком вирішення даної проблеми, який набув значного розвитку, є застосування полімерних систем типу основний полімер/кислота, що, як правило, містять низькомолекулярні аніони, а тому проблема дифузії йонів (в даному випадку аніонів) залишається відкритою [5, 12]. Ще одним перспективним підходом до створення безводних йонпровідних середовищ зі зниженою дифузією в складі ПОМ є застосування олігоетилеоксидів, що в наслідок їх високої ММ, а в роботах [5, 13, 14] і ковалентної прив'язки до неорганічного компоненту гібридних поліелектролітів, міцно утримуються в складі ПОМ.

В межах вищевказаних підходів до створення ПОМ нами розвивається напрямком розробки органо-неорганічних наноструктурованих твердополімерних ПОМ здатних до протонної провідності в безводних умовах [5, 15]. Він пов'язаний зі створенням і використанням в синтезі ПОМ протонодонорів і плівкотвірних прекурсорів різної хімічної будови, що забезпечують формування олігоетерного та кислотного протонпровідного середовищ в ПОМ з реалізацією однойонного механізму протонної провідності.

В даній роботі запропоновано протонні гіперрозгалужені та кремній-органічні зіркоподібні кислотно-основні оксиетиленові полімерні допанти йонно-зшиті будови для ПОМ, що поєднують в собі переваги кислотно-основних систем, такі як висока ступінь йонності

та здатність до йонної провідності за відсутності зволоження, зі здатністю оксиетиленових фрагментів виконувати роль безводного протонпровідного середовища. Високомолекулярна природа катіонної та аніонної складової даного типу сполук в поєднанні з йонно-зшитою будовою сприяє зниженню їх дифузії, що забезпечує утриманню таких допантив в об'ємі ПОМ в процесі їх експлуатації. При цьому гіперрозгалужена будова запропонованих допантив забезпечує високу густину йонних груп в їх складі, що є умовою забезпечення високо рівня провідності, а наявність поліедеральних олігомерних силсесквіоксанових ядер в складі гібридних допантив сприяє підвищенню їх термічної стабільності та збільшенню аморфності олігооксиетиленової складової, що підвищує здатність останньої до йонної провідності [13, 14]. Данні сполуки використано як допанти в золь-гель синтезі ПОМ в суміші з  $\alpha, \omega$ -діалкоксисилільним олігооксиуретансечовинним прекурсором та фенілтриетоксисиланом. Слід відзначити, що використаний олігомерний алкоксисилільний прекурсор здатний формувати протонпровідну олігооксиетиленову фазу в органо-неорганічних ПОМ на його основі, а його сегментована будова є передумовою формування доменної структури. Остання є передумовою формування впорядкованих протонопровідних каналів, що є однією з основних умов забезпечення високого рівня провідності.

#### **Гіперрозгалужені полімери кислотного типу йонно-зшиті будови**

Як вихідний кислотний олігомер для синтезу протонних кислотно-основних полімерів гіперрозгалуженої будови запропоновано сульфопохідне гіперрозгалуженого поліестерполіолу НВР-SO<sub>3</sub>H, що містить 32 кінцеві сульфокислотні групи (рис.1). Раніше в [16] нами розроблено метод отримання даної сполуки та запропоновано її використання як протондонорного наноструктуруючого допantu в синтезі органо-неорганічних ПОМ золь-гель методом.

Вибір поліестерполіолу розгалуженої будови (НВР) як носія протондонорних сульфокислотних груп обумовлено його сумісністю з гнучким блоком органічної частини отриманого золь-гель методом матричного для синтезу

ПОМ орґано-неорґанічного полімеру (див. нижче), представленої олігооксиетиленуретансечовинними фрагментами. При цьому враховувались особливості властивостей гіперрозгалужених олігомерів в порівнянні з лінійними аналогами, а саме, високорозгалужена глобулярна структура, покращена розчинність, вища термічна стабільність, висока густина кінцевих функціональних груп, які забезпечують широкі можливості їх подальшої модифікації [17].

НВР-SO<sub>3</sub>H отримували взаємодією НВР з ангідридом 2-сульфобензойної кислоти при співвідношенні OH : COS(O<sub>2</sub>) = 1 : 1 при (80–90)°C в тоці азоту.

Відправний катіоногенний б,щ-біс(діетиламін)олігоетиленоксид (OEG-(N(Et)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>) (рис.1) для синтезу гіперрозгалужених полімерів кислотно-основного типу отримували реакцією α,ω-дигліцидилового етеру олігооксиетиленгліколю ММ 1000, синтезованого взаємодією

останнього з двократним надлишком епіхлоргідрину в лужному середовищі, з еквівалентною кількістю діетиламіну. Найвний в складі даного олігомеру олігооксиетиленовий фрагмент надає йому здатності до йонної провідності за наявності протонодонорів в безводних умовах. Кінцеві діетиламініні групи надають олігомеру OEG-(N(Et)<sub>2</sub>)<sub>2</sub> можливість вступати в реакцію нейтралізації з кислотами, а утворювані в реакції діетиламіну з епоксидними групами реакційноздатні вторинні гідроксильні групи відкривають можливості подальшої його модифікації.

Синтез кислотно-основних йонно-зшитих полімерів гіперрозгалуженої будови базувався на частковій (ступінь нейтралізації 50%) та повній нейтралізації розробленого сульфокислотного похідного поліетеполіолу НВР-SO<sub>3</sub>H запропонованим лінійним олігомерним діаміном OEG-(N(Et)<sub>2</sub>)<sub>2</sub> з отриманням сполук НВР-16[SO<sub>3</sub><sup>-</sup>]<sub>16</sub>[N<sup>+</sup>H(Et)<sub>2</sub>]<sub>16</sub> та НВР-32[SO<sub>3</sub><sup>-</sup>]<sub>32</sub>[N<sup>+</sup>H(Et)<sub>2</sub>]<sub>32</sub> відповідно (рис.1).

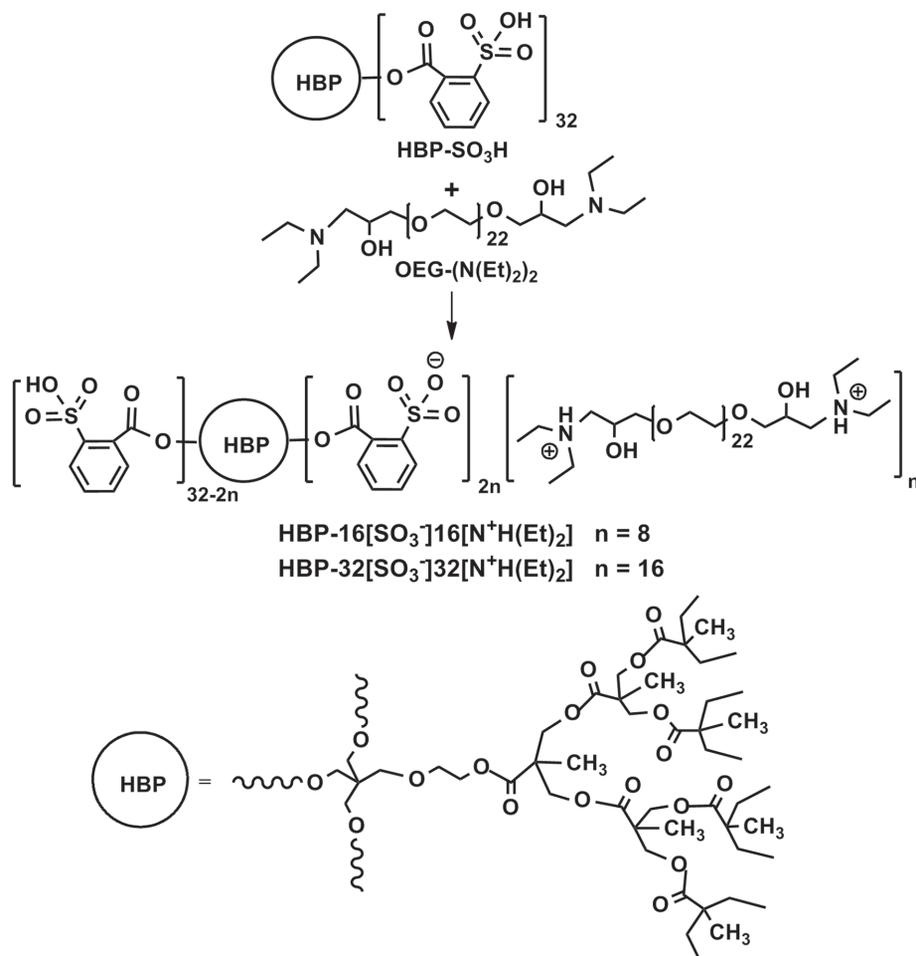


Рис. 1. Схема синтезу гіперрозгалужених протонних полімерів кислотно-основного типу йонно-зшитої будови

Розроблені сполуки з одного боку характеризуються наявністю гіперрозгалуженого компоненту, привнесеного до їх складу з сульфокислотним похідним НВР-SO<sub>3</sub>H, що забезпечує їх йонну зшивку та велику густину йонних центрів, а з іншого – наявністю олігооксиетиленових фрагментів, здатних до йонної провідності при відсутності зволоження. Слід відзначити, що дані полімери також містять велику кількість реакційно здатних вторинних гідроксильних груп, що створе можливість їх подільшої модифікації та використання як будівельних блоків для створення інших полімерелектролітних систем.

Синтезовані полімери НВР-16[SO<sub>3</sub><sup>-</sup>]16[N<sup>+</sup>H(Et)<sub>2</sub>] та НВР-32[SO<sub>3</sub><sup>-</sup>]32[N<sup>+</sup>H(Et)<sub>2</sub>] являють собою низькоплавкі речовини бурого кольору з температурним інтервалом переходу у в'язко-текучий стан (30-40) °С, добре розчинні у воді, спирті, ацетоні, хлороформі, ДМФА, ДМСО та нерозчинні в гексані, діетиловому етері, бензолі.

Здатність даних полімерів перебувати у рідкому стані при температурах вище 40°С дозволяє використовувати їх не тільки як допанти для отримання ПОМ, а і як самостійні гелеві електроліти.

Будову отриманих сполук доведено методами ІЧ-, <sup>1</sup>H ЯМР-спектроскопії та функційного аналізу.

На основі вмісту сульфокислотних та аміних груп у вихідних для синтезу олігомерів розраховано концентрацію протоннодонорних груп в складі НВР-32[SO<sub>3</sub><sup>-</sup>]16[N<sup>+</sup>H(Et)<sub>2</sub>] та НВР-32[SO<sub>3</sub><sup>-</sup>]32[N<sup>+</sup>H(Et)<sub>2</sub>], значення якої складає 1,54 мг-екв/г та 1,02 мг-екв/г відповідно (табл.1).

Згідно з результатами ДСК полімери НВР-32[SO<sub>3</sub><sup>-</sup>]16[N<sup>+</sup>H(Et)<sub>2</sub>] та НВР-32[SO<sub>3</sub><sup>-</sup>]32[N<sup>+</sup>H(Et)<sub>2</sub>] характеризуються температурами склування -42,2°С та -44,9°С відповідно. При цьому для полімеру з повністю нейтралізованими сульфокислотними групами спостерігається холодна кристалізація при -10,0 °С з наступним плавленням утвореної кристалічної фази при 32,7 °С.

На температурних залежностях провідностей даних сполуки спостерігається зростання провідності з підвищенням температури, що свідчить про її йонний характер [18]. Протонний перенос в таких системах здійснюється як

за участі йонних груп як переносників заряду, так і за рахунок сегментальної рухливості олігоетерних фрагментів. Слід відзначити, що для НВР-32[SO<sub>3</sub><sup>-</sup>]32[N<sup>+</sup>H(Et)<sub>2</sub>] характерне різке зростання величини провідності в області (30–40) °С на 3-4 порядки, в той час як для сполуки НВР-16[SO<sub>3</sub><sup>-</sup>]16[N<sup>+</sup>H(Et)<sub>2</sub>] спостерігається таке ж за величиною зростання провідності при температурах 40-70°С, що пов'язано з переходом даних полімерів у в'язко-текучий стан. При цьому провідність полімеру зі ступенем нейтралізації 50% складає 2,79·10<sup>-3</sup>См/см при 100 °С за відсутності зволоження, в той час як провідність аналогічного полімеру з повністю нейтралізованими сульфокислотними групами на 2 порядки нижче (9,64·10<sup>-5</sup>См/см) при аналогічних умовах. Останнє може бути пов'язане з відсутністю кристалічної фази в складі сполуки НВР-16[SO<sub>3</sub><sup>-</sup>]16[N<sup>+</sup>H(Et)<sub>2</sub>] згідно з результатами ДСК (йонна провідність в складі олігооксиетиленових системах реалізується за рахунок аморфної фази [13, 14]) та більшим вмістом йонних груп в складі данної сполуки у порівнянні зі сполукою НВР-32[SO<sub>3</sub><sup>-</sup>]32[N<sup>+</sup>H(Et)<sub>2</sub>] (1,54 мг-екв/г проти 1,02 мг-екв/г відповідно, табл.1).

Методом ТГА досліджено термічну стабільність синтезованих систем. За отриманими результатами олігомери НВР-16[SO<sub>3</sub><sup>-</sup>]16[N<sup>+</sup>H(Et)<sub>2</sub>] та НВР-32[SO<sub>3</sub><sup>-</sup>]32[N<sup>+</sup>H(Et)<sub>2</sub>] термічно стабільні до 230 °С та 239 °С відповідно, що дозволяє застосовувати дані сполуки як гелеві електроліти при температурах вище 100 °С за відсутності зволоження.

### **Органо-неорганічні протонні полімери кислотно-основного типу йонно-зшиті будови**

Як вихідний кислотний олігомер для синтезу гібридних полімерів кислотно-основного типу йонно-зшиті будови використано раніше [15] розроблене нами сульфокислотне похідне поліедрального олігомерного силесквіоксану (POSS-SO<sub>3</sub>H). Синтез даної сполуки здійснювали в дві стадії. На першій стадії отримували аміновмісне похідне поліедрального олігомерного силесквіоксану гідролітичною конденсацією 3-амінопропілтриетоксисилану з наступним повним ацилюванням продукту реакції на другій стадії циклічним ангідридом 2-сульфобензойної кислоти.

Як основний олігомери для синтезу кислотно-основних полімерів використано вищепи- саний аміновмісний оксиетиленовий олігомер OEG-(N(Et)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.

Синтез кислотно-основних полімерів здійснювали як частковою (на 50%) так і по-

вною нейтралізацією сульфокислотних груп похідного POSS-SO<sub>3</sub>H третинними аміногру- пами олігомеру OEG-(N(Et)<sub>2</sub>)<sub>2</sub> з отриманням сполук POSS-4[SO<sub>3</sub><sup>-</sup>]<sub>4</sub>[N<sup>+</sup>H(Et)<sub>2</sub>]<sub>4</sub> та POSS-8[SO<sub>3</sub><sup>-</sup>]<sub>8</sub>[N<sup>+</sup>H(Et)<sub>2</sub>]<sub>8</sub> відповідно (Рис. 2). Розроб- лені полімери містять в своєму складі вторинні

Таблиця 1.

Склад та деякі властивості ПОМ на основі розроблених кислотно-основних полімерних допантів

ПОМ	Вміст допantu, %мас.	Вміст протонних груп, мг-екв/г	T <sub>g</sub> , °C	T <sub>d</sub> , °C	σ <sub>dc</sub> при 100°C, См/см
HBP-16[SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] <sub>16</sub> [N <sup>+</sup> H(Et) <sub>2</sub> ] <sub>16</sub>	100	1,54	-42,2	230	2,79 · 10 <sup>-3</sup>
HBP-32[SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] <sub>32</sub> [N <sup>+</sup> H(Et) <sub>2</sub> ] <sub>32</sub>	100	1,02	-44,9	239	9,64 · 10 <sup>-5</sup>
ПОМ-25(HBP-16[SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] <sub>16</sub> [N <sup>+</sup> H(Et) <sub>2</sub> ] <sub>16</sub> )	25	0,51	–	258	–
ПОМ-50(HBP-16[SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] <sub>16</sub> [N <sup>+</sup> H(Et) <sub>2</sub> ] <sub>16</sub> )	50	0,90	-28,8	253	7,03 · 10 <sup>-4</sup>
ПОМ-75(HBP-16[SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] <sub>16</sub> [N <sup>+</sup> H(Et) <sub>2</sub> ] <sub>16</sub> )	75	1,21	–	247	–
ПОМ-25(HBP-32[SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] <sub>32</sub> [N <sup>+</sup> H(Et) <sub>2</sub> ] <sub>32</sub> )	25	0,35	–	265	–
ПОМ-50(HBP-32[SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] <sub>32</sub> [N <sup>+</sup> H(Et) <sub>2</sub> ] <sub>32</sub> )	50	0,59	-39,2	259	2,95 · 10 <sup>-4</sup>
ПОМ-75(HBP-32[SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] <sub>32</sub> [N <sup>+</sup> H(Et) <sub>2</sub> ] <sub>32</sub> )	75	0,77	–	252	–
POSS-4[SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] <sub>4</sub> [N <sup>+</sup> H(Et) <sub>2</sub> ] <sub>4</sub>	100	1,40	–	248	2,45 · 10 <sup>-3</sup>
POSS-8[SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] <sub>8</sub> [N <sup>+</sup> H(Et) <sub>2</sub> ] <sub>8</sub>	100	0,90	–	243	1,12 · 10 <sup>-3</sup>
ПОМ-50(POSS-8[SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] <sub>8</sub> [N <sup>+</sup> H(Et) <sub>2</sub> ] <sub>8</sub> )	50	0,52	–	273	1,86 · 10 <sup>-4</sup>

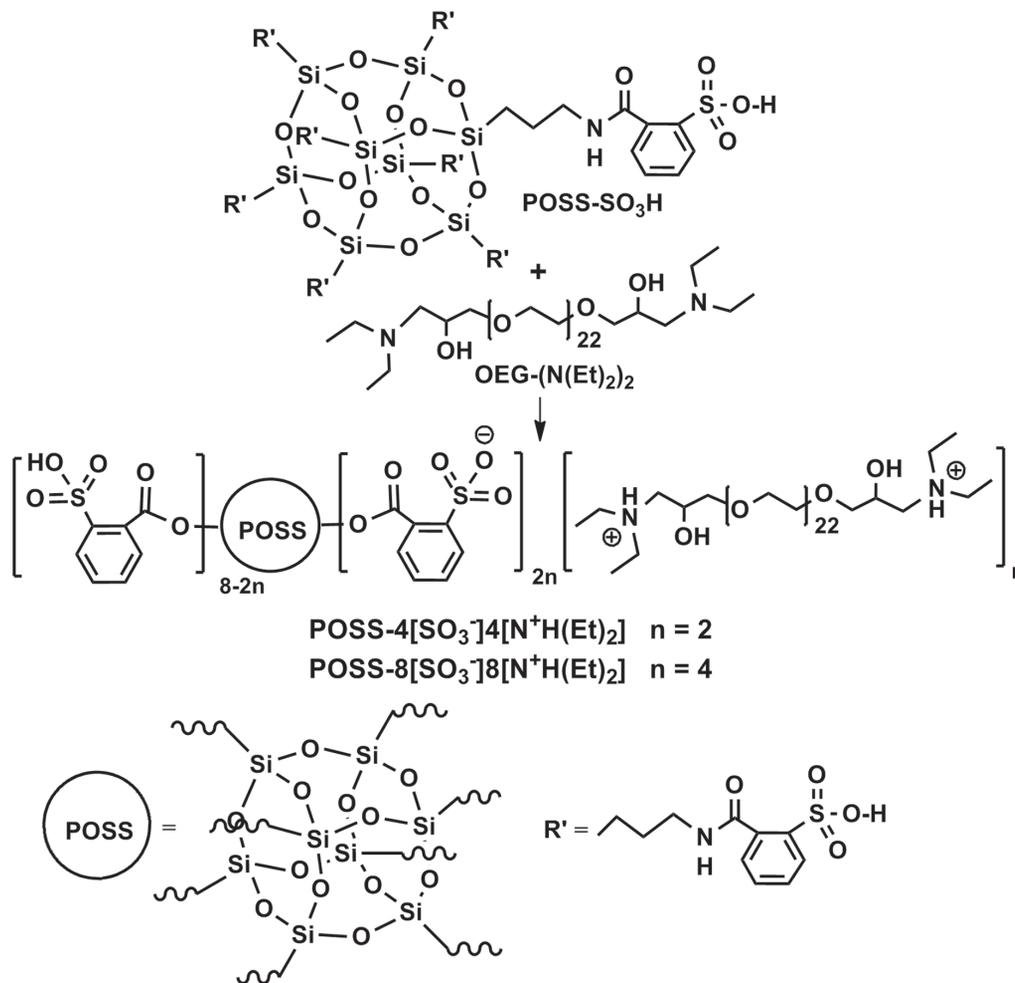


Рис. 2. Схема синтезу органо-неорганічних протонних полімерів кислотно-основного типу

гідроксильні групи, привнесені з катіонною складовою, що дозволяє використовувати їх для подальших полімер аналогічних перетворень або використання як будівельних блоків при отриманні поліелектролітних систем блочної будови. Будову отриманих полімерів доведено методами ІЧ,  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопії та функціонального аналізу.

Синтезований полімер  $\text{POSS-4}[\text{SO}_3^-]_4[\text{N}^+\text{H}(\text{Et})_2]$  являє собою прозору сітлокоричневу в'язку рідину за кімнатної температури, а полімер  $\text{POSS-8}[\text{SO}_3^-]_8[\text{N}^+\text{H}(\text{Et})_2]$  – світлокоричневу низько плавку речовину (температурний інтервал переходу у в'язко-текучий стан складає  $(30-40)^\circ\text{C}$ ). Синтезовані сполуки добре розчинні в ДМФА, ДМАА та малорозчинні в воді.

Концентрація протонних груп в складі розроблених допантів  $\text{POSS-4}[\text{SO}_3^-]_4[\text{N}^+\text{H}(\text{Et})_2]$  та  $\text{POSS-8}[\text{SO}_3^-]_8[\text{N}^+\text{H}(\text{Et})_2]$  розрахована, як описано вище і складає відповідно 1,40 мг-екв/г та 0,90 мг-екв/г. З отриманих даних випливає, що концентрація йонних груп в складі допantu з частково нейтралізованими сульфокислотними групами майже вдвічі вище в порівнянні з аналогом, сульфокислотні групи якого нейтралізовані повністю.

Встановлено температурні залежності провідностей отриманих допантів в безводних умовах. Вони як і у випадку допантів гіперрозгалуженої будови, свідчать про йонний характер провідності (рівень провідності росте з підвищенням температури). Значення провідностей полімерів  $\text{POSS-4}[\text{SO}_3^-]_4[\text{N}^+\text{H}(\text{Et})_2]$  та  $\text{POSS-8}[\text{SO}_3^-]_8[\text{N}^+\text{H}(\text{Et})_2]$  при  $100^\circ\text{C}$  в безводних умовах складають  $2,45 \cdot 10^{-3}$  См/см та  $1,12 \cdot 10^{-3}$  См/см відповідно. Більша провідність полімеру з меншою ступінню нейтралізації сульфокислотних груп може бути обумовленою більшою концентрацією йонних груп в його складі за рахунок меншого вмісту олігоетиленоксидного компонента. Отримані значення провідностей запропонованих гібридних полімерів співставні з такими аналогу гіперрозгалуженої будови, що містить частково нейтралізовані сульфокислотні групи ( $\text{HBP-16}[\text{SO}_3^-]_{16}[\text{N}^+\text{H}(\text{Et})_2]$ ).

За результатами ТГА отримані гібридні кислотно-основні полімери  $\text{POSS-4}[\text{SO}_3^-]_4[\text{N}^+\text{H}(\text{Et})_2]$  та  $\text{POSS-8}[\text{SO}_3^-]_8[\text{N}^+\text{H}(\text{Et})_2]$  терм-

ічно стабільні до  $248^\circ\text{C}$  та  $243^\circ\text{C}$  відповідно. З отриманих даних випливає, що гібридні допанти більш термічно стабільні в порівнянні з гіперрозгалуженими аналогами (для допантів  $\text{HBP-32}[\text{SO}_3^-]_{16}[\text{N}^+\text{H}(\text{Et})_2]$  та  $\text{HBP-32}[\text{SO}_3^-]_{32}[\text{N}^+\text{H}(\text{Et})_2]$  початок термоокиснювальної деструкції спостерігається при температурах  $230^\circ\text{C}$  та  $239^\circ\text{C}$  відповідно) завдяки наявності неорганічно силсеквіоксанового компонента в їх складі.

Отримані гібридні полімери можуть використовуватись не тільки як допанти для отримання ПОМ, але і як самостійні гелеві електроліти.

### **Органо-неорганічні ПОМ на основі розроблених допантів отримані золь-гель методом**

Розроблено методи синтезу з використанням золь-гель технології наноструктурованих органо-неорганічних ПОМ з безводним однойонним механізмом протонної провідності на основі запропонованих кислотно-основних допантів в комбінації з б,щ-діалкоксисилільним оксиетиленовим олігомером  $\text{PEO-UG-Si}$  та фенілтриетоксисиланом. Допанти в складі таких мембран виконують роль як протонодонора, так і протонопровідного середовища.

Олігомер  $\text{PEO-UG-Si}$  синтезовано для регулювання вмісту олігоетерної протонопровідної фази в складі розроблюваних органо-неорганічних ПОМ та їх механічних властивостей. Отриману сполуку використовували в різних співвідношеннях з розробленими допантами в процесі гідролітичної конденсації при отриманні ПОМ.

Синтез алкоксисилільного олігомерного уретанвмісного прекурсорю  $\text{PEO-UG-Si}$  здійснювали за раніше розробленою нами методикою [15, 19] реакцією ізоціанатного форполімеру на основі ОЕГ ММ 1000 та 1,4-, 1,6-толуїлендіізоціанату ( $\text{OH} : \text{NCO} = 1 : 2$ ) з 3-амінопропілтриетоксисиланом ( $\text{NCO} : \text{NH}_2 = 1 : 1$ ).

Золь-гель конденсацію олігомеру  $\text{PEO-UG-Si}$  в суміші з фенілтриетоксисиланом (вводився до складу мембран для регулювання їх механічної міцності та термічної стабільності) в масовому співвідношенні відповідно 3 : 2 здійснювали з використанням 0,1н  $\text{HCl}$  в кількості, що забезпечує стехіометричне співвідношення

води до етоксильних груп та подальшою термообробкою отриманого гелю згідно з раніше розробленою нами методикою [15, 19]. Розроблені допанти вводили до складу ПОМ на стадії змішування реагентів у кількості 25%, 50% та 75% по масі. Склад та деякі характеристики отриманих мембран приведені в табл. 1.

Отримані мембрани являють собою прозорі, гнучкі плівки, не розчинні в органічних розчинниках, розбавлених розчинах кислот та лугів. Хімічну будову отриманих плівкових матеріалів доведено методом ІЧ-спектроскопії.

Вміст протонних груп в складі синтезованих ПОМ розраховано аналогічно вищеописаним кислотно-основним полімерам, значення якого складає (0,51-1,21) мг-екв/г для ПОМ на основі НВР-16[SO<sub>3</sub><sup>-</sup>]16[N<sup>+</sup>H(Et)<sub>2</sub>] та (0,35-0,77) мг-екв/г для ПОМ отриманих з використанням НВР-32[SO<sub>3</sub><sup>-</sup>]32[N<sup>+</sup>H(Et)<sub>2</sub>] (табл. 1). Для ПОМ на основі гібридного допantu POSS-8[SO<sub>3</sub><sup>-</sup>]8[N<sup>+</sup>H(Et)<sub>2</sub>] величина даного показника складає 0,52 мг-екв/г, що є близьким до такого аналогічної мембрани на основі гіперрозгалуженого допantu (ПОМ-50(НВР-32[SO<sub>3</sub><sup>-</sup>] 32[N<sup>+</sup>H(Et)<sub>2</sub>]), табл. 1).

Вміст неорганічного копоненту (SiO)<sub>2</sub> в складі синтезованих орґано-неорґанічних ПОМ коливається в межах (3-11)% і очікувано знижується зі збільшенням вмісту допantu в їх складі.

За результатами ТГА синтезовані ПОМ термічно стабільні до (243-273)°С. Слід відзначити, що ПОМ на основі допantu НВР-32[SO<sub>3</sub><sup>-</sup>]32[N<sup>+</sup>H(Et)<sub>2</sub>] характеризуються вищою термічною стабільністю в порівнянні з аналогічними ПОМ допованими НВР-16[SO<sub>3</sub><sup>-</sup>] 16[N<sup>+</sup>H(Et)<sub>2</sub>]. При цьому найвищою термічною стабільністю характеризується мембрана на основі гібридного допantu POSS-8[SO<sub>3</sub><sup>-</sup>] 8[N<sup>+</sup>H(Et)<sub>2</sub>], початок термоокиснювальної деструкції якого спостерігається при температурі 273°С.

Методом ДСК показано, що мембрани ПОМ-50(НВР-16[SO<sub>3</sub><sup>-</sup>]16[N<sup>+</sup>H(Et)<sub>2</sub>]) та ПОМ-50(НВР-32[SO<sub>3</sub><sup>-</sup>]32[N<sup>+</sup>H(Et)<sub>2</sub>]) характеризуються аморфною структурою з одним переходом склування в області від'ємних температур, що відповідає значенням T<sub>g</sub> -28,9°С та -39,2°С відповідно. З табличних даних видно, що значення T<sub>g</sub> отриманих ПОМ значно вищі в порівнянні з вихідними допантами, що пов'язано

зі шитою структурою мембран в поєднанні з наявністю жорстких силесквіоксанових фрагментів та уретанових і сечовинних груп в їх складі.

На температурних залежностях провідностей синтезованих ПОМ в безводних умовах спостерігається підвищення рівня провідності зі збільшенням температури, що свідчить про її йонний характер. За отриманими результатами протонна провідність мембран складає 10<sup>-4</sup> См/см при 100 °С в безводних умовах. Слід відзначити, що значення протонної провідності синтезованих допantu на порядок вище відповідних значень для ПОМ на їх основі при рівних умовах. Виключенням є тільки допant НВР-32[SO<sub>3</sub><sup>-</sup>]32[N<sup>+</sup>H(Et)<sub>2</sub>], провідність якого дещо нижче в порівнянні з мембраною на його основі (ПОМ-50(НВР-32[SO<sub>3</sub><sup>-</sup>] 32[N<sup>+</sup>H(Et)<sub>2</sub>])). Така поведінка може бути обумовлена структурою допantu в складі мембрани за рахунок доменних утворень, сформованих за рахунок жорстких уретансечовинних блоків. Для розроблених ПОМ спостерігається залежність значень провідностей від вмісту протонних йонних груп: зі збільшенням величини концентрації протонних груп спостерігається підвищення протонної провідності мембран. Найвищий рівень провідності досягнуто для мембрани ПОМ-50(НВР-16[SO<sub>3</sub><sup>-</sup>] 16[N<sup>+</sup>H(Et)<sub>2</sub>]), значення якої складає 7,03·10<sup>-4</sup> См/см при 100°С в безводних умовах. Слід також відзначити, що отримана в даній роботі ПОМ на основі гібридного допantu POSS-8[SO<sub>3</sub><sup>-</sup>]8[N<sup>+</sup>H(Et)<sub>2</sub>] (ПОМ-50(POSS-8[SO<sub>3</sub><sup>-</sup>] 8[N<sup>+</sup>H(Et)<sub>2</sub>])) характеризується значенням провідності при 100°С за відсутності зволоження на 1-2 порядку вищим в порівнянні з раніше отриманими гібридними орґано-неорґанічними ПОМ на основі сульфопохідних поліедральних олігомерних силесквіоксанів при однаковому вмісті допantu в мембранах (1,86·10<sup>-4</sup> См/см проти 5,59·10<sup>-6</sup>-6,40·10<sup>-4</sup> См/см [15] відповідно) та збереженні високої термічної стабільності.

Отримані результати по термічній стабільності та протонній провідності синтезованих ПОМ в безводних умовах свідчать про перспективність їх використання для створення протонопровідних мембран для експлуатації при (100-200) °С.

Олігомерні та полімерні донори аніонів нового типу та нанокомпозитні органо-неорганічні полімерні аніон-обмінні мембрани на їх основі

При експлуатації ПЕ на основі протонобмінних мембран виникає ряд проблем, що пов'язані перш за все з високою вартістю мембран типу "Nafion", необхідністю використання дорогих Pt каталізаторів чутливих до домішок CO, який викликає їх отруєння, низькою швидкістю електродних реакцій та ін. [2].

Останніми роками все більшу увагу як полімерні електроліти привертають аніонообмінні мембрани, в яких відбувається обмін гідроксил-йонів. Вони функціонують в лужному середовищі, що має ряд переваг, серед яких можливість застосування більш дешевих каталізаторів (Ag, Ni) за температур до 80 °C [2].

З точки зору хімічної будови можна виділити три типи АОМ: мембрани на основі полімерів з ароматичними фрагментами в основному ланцюзі (поліфенілени і полігетероарілени) [20, 21], мембрани на основі полімерів з алифатичним основним ланцюгом [22-27], в тому числі перфторовані [22] і гетероланцюгові (поліетерні) [33], а також композитні органо-неорганічні мембрани, отримані золь-гель методом [23, 25-27]. Незалежно від типу використаного для створення АОМ полімеру, загальним підходом є введення до складу полімерного ланцюга фрагментів, що містять солі четвертинного амонію з наступним переведенням їх в четвертинні амонієві основи шляхом полімераналогічних перетворень. В більшості відомих мембран четвертинні амонієві фрагменти ковалентно зв'язані з основним ланцюгом. В даній роботі розроблено способи синтезу наноструктурованих органо-неорганічних АОМ з використанням олігомерного донору аніонів з йонними центрами на кінцях ланцюга чи полімерних донорів з йонними центрами у складі основного ланцюга.

Метою введення неорганічної фази до складу АОМ є підвищення йонної провідності, термічної стабільності і зменшення проникності по метанолу [26]. Золь-гель метод, який при цьому застосовується, дає можливість отримання наноструктурованих композитів.

Відомо [23, 25-27], що для синтезу органо-неорганічних АОМ використовувались

гідроксилвмісні полімери з четвертинними амонієвими групами в бічному ланцюзі та галогенід-аніонами як протийонами в золь-гель процесі з тетраетоксисиланом, фенілтриетоксисиланом або їх сумішшю з наступною алкалізацією отриманого композиту. Наявність гідроксильних груп в полімерах забезпечує ковалентне зв'язування органічної та неорганічної складових в процесі термообробки композиту [23].

В даній роботі при отриманні АОМ золь-гель методом як вихідні сполуки з триалкоксисилільними групами були обрані синтезований за описаною вище методикою олігомер PEO-UG-Si та фенілтриетоксисилан. При цьому PEO-UG-Si використовували для регулювання вмісту олігоетерної фази в складі розроблюваних органо-неорганічних АОМ, а фенілтриетоксисилан вводився до складу мембран для регулювання їх механічної міцності та термічної стабільності.

Як донори аніонів використовували різні типи йонвмісних олігомерів: олігомер, що містить йоногенні гідроксидвмісні фрагменти на кінцях ланцюга ( $[\text{PEO-2H-2TEA}]^{2+} 2\text{OH}^-$ ) або олігомер йоненового типу з йоногенними фрагментами в основному ланцюзі ( $[\text{PEO-DEA}]_n^+ n\text{OH}^-$ ) (рис. 3).

### **Синтез олігомерного донору аніонів з йоногенними фрагментами на кінцях ланцюга**

Олігомерний донор аніонів з йоногенними фрагментами на кінцях ланцюга отримували згідно схеми наведеної на рис.3. На першій стадії синтезували олігоетер з кінцевими атомами хлору (PEO-2HCl) реакцією б,щ-дигліцидилового етеру олігооксietenгліколю MM 1000 (PO-2Ep) отриманого за відомою методикою [28] та хлоридної кислоти у мольному співвідношенні відповідно 1 : 2.

Далі PEO-2HCl використовували для кватернізації третинних атомів азоту триетиламіну (TEA) у мольному співвідношенні відповідно 1:2. Завершальним етапом синтезу була заміна протийонів отриманого катіоноактивного олігомеру з хлорид-аніонів на гідроксид-аніони шляхом реакції між  $[\text{PEO-2H-2TEA}]^{2+} 2\text{Cl}^-$  та калій гідроксидом при мольному співвідношенні 1:1.

### Синтез олігомерного донору гідроксид-аніонів йоненового типу

В процесі синтезу олігомерного донору аніонів йоненового типу отриманий за описаною вище методикою OEG-(N(Et)<sub>2</sub>)<sub>2</sub> кватернізували олігомером PEO-2HCl з кінцевими атомами хлору у мольному співвідношенні 1:1. При цьому було отримано олігомерний електроліт, що містить в основному ланцюзі четвертинні атоми азоту та хлорид-аніони як протийони ([PEO-DEA]<sub>n</sub><sup>+</sup> nCl<sup>-</sup>), які заміщували на гідроксид-аніони реакцією з KOH при мольному співвідношенні реагентів 1:1 (рис.3).

### Синтез золь-гель методом аніонпровідних мембран з використанням розроблених олігомерних донорів гідроксид-аніонів

При отриманні АОМ золь-гель методом здійснювали конденсацію олігомеру PEO-UG-Si в суміші з фенілтриетоксисиланом в масовому співвідношенні відповідно 3 : 2 за описаною вище методикою з використанням водного розчину NaF як каталізатору. Донори аніонів вводили до реакційної суміші на етапі змішування реагентів. При цьому вміст олігомерного донору аніонів з кінцевими йоногенними групами [PEO-2H-2TEA]<sup>2+</sup> 2OH<sup>-</sup> становив 25% та 50% маси отриманих мембран АЕМ-Si-OI-25

та АЕМ-Si-OI-50 відповідно. Олігомерний донор аніонів йоненового типу [PEO-DEA]<sub>n</sub><sup>+</sup> nOH<sup>-</sup> вводили у кількості 25% по масі з отриманням АЕМ-Si-Pol-25. Отримані мембрани є прозорими гнучкими плівками, нерозчинними в органічних розчинниках, розбавлених розчинах кислот та лугів.

### Дослідження структури та властивостей розроблених полімерних аніонобмінних мембран

Згідно даних ДСК (табл. 2), олігомер [PEO-2H-2TEA]<sup>2+</sup> 2OH<sup>-</sup> містить кристалічну фазу з температурою плавлення 38°C, яка, очевидно, утворюється за рахунок кристалізації олігооксиетиленових ланцюгів. В той же час для донору гідроксид-аніонів цвіттер-йонного типу [PEO-DEA]<sub>n</sub><sup>+</sup> nOH<sup>-</sup> характерна наявність двох температурних переходів, що відповідають плавленню кристалічної фази зі значеннями температур плавлення 36 °C і 46 °C. Вони, ймовірно, відповідають плавленню кристалічних олігооксиетиленових фрагментів, які знаходились у складі вихідних олігомерів OEG-(N(Et)<sub>2</sub>)<sub>2</sub> та PEO-2HCl. Крім того, обидва олігомерні донори аніонів містять аморфну фазу зі значеннями температури склування -45 °C для [PEO-2H-2TEA]<sup>2+</sup> 2OH<sup>-</sup> та мінус 50 °C для

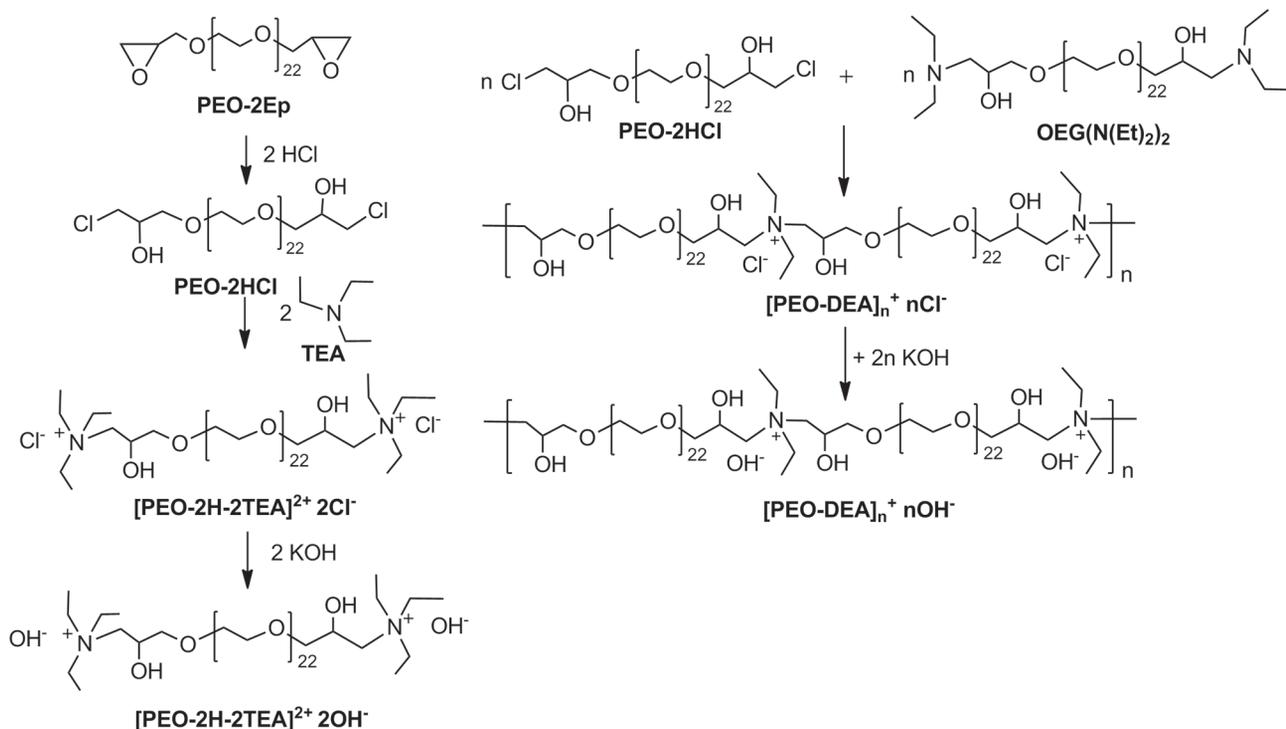


Рис. 3. Схема синтезу олігомерних донорів аніонів

[PEO-DEA]<sub>n</sub><sup>+</sup> nOH<sup>-</sup>. Отримані мембрани характеризуються наявністю аморфної фази з близькими значеннями температури склування, а також кристалічних утворень як одного (АЕМ-Si-OI-50), так і різних (АЕМ-Si-OI-25 та АЕМ-Si-Pol-25) типів.

Згідно даних ТГА (табл. 2), температура початку термоокиснювальної деструкції отриманих речовин, що відповідає температурі 5% втрати маси, залежить від їх природи і коливається від 170°C до 251°C. Вищою термічною стабільністю серед донорів гідроксид-аніонів характеризується олігомер йоненового типу ([PEO-DEA]<sub>n</sub><sup>+</sup> nOH<sup>-</sup>). Термостабільність донорів гідроксид-аніонів і отриманих на їх основі мембран є близькою. Імовірно, що стабільність мембран визначається саме стабільністю введених до їх складу донорів гідроксид-аніонів. Слід відзначити, що температури початку деструкції олігомерів, що містять хлорид-аніони та їх похідних, що містять гідроксид-аніони близькі, що свідчить про стійкість даних сполук до дії лужного середовища.

Провідність синтезованих донорів аніонів та аніонпровідних мембран на їх основі встановлювали методом діелектричної релаксаційної спектроскопії в температурному інтервалі

(20 – 120) °C в безводних умовах. Також визначали провідності мембран за умов повної гідратації, для чого їх перед вимірюваннями витримували в дистильованій воді протягом 24 годин.

Згідно даних діелектричної релаксаційної спектроскопії (табл. 3), спостерігається збільшення провідності з підвищенням температури, що свідчить про її йонний характер [18]. Значення провідності отриманих зразків знаходяться в межах (10<sup>-5</sup>–10<sup>-3</sup>) См/см. Встановлено, що донор аніонів з кінцевими йоногенними фрагментами характеризується вищими значеннями провідності порівняно з донором аніонів йоненового типу. За температури 40 °C в безводних умовах значення їх провідності становлять 2,3 · 10<sup>-5</sup> См/см і 6,2 · 10<sup>-6</sup> См/см відповідно, а за 60 °C – 4,9 · 10<sup>-5</sup> См/см і 1,2 · 10<sup>-5</sup> См/см.

Значення провідності синтезованих аніонообмінних мембран очікувано нижчі, ніж для відповідних донорів аніонів. В той же час підвищення вмісту в складі мембрани донору аніонів [PEO-2H-2TEA]<sup>2+</sup>2OH<sup>-</sup> від 25% (АЕМ-Si-OI-25) до 50% (АЕМ-Si-OI-50) приводить до підвищення провідності синтезованої мембрани, а значення провідності для АЕМ-Si-OI-50, особливо за підвищених температур, наближа-

Таблиця 2.

**Теплофізичні характеристики синтезованих сполук**

Зразок	$T_g$	$T_{m1}$	$T_{m2}$	$T_d$ °C
[PEO-2H-2TEA] <sup>2+</sup> 2Cl <sup>-</sup>	-43	34	–	250
[PEO-2H-2TEA] <sup>2+</sup> 2OH <sup>-</sup>	-45	38	–	239
[PEO-DEA] <sub>n</sub> <sup>+</sup> nCl <sup>-</sup>	-49	34	–	251
[PEO-DEA] <sub>n</sub> <sup>+</sup> nOH <sup>-</sup>	-50	36	46	250
АЕМ-Si-OI-25	-42	39	42	240
АЕМ-Si-OI-50	-40	-	41	241
АЕМ-Si-Pol-25	-41	39	42	252

Таблиця 3.

**Провідність синтезованих донорів аніонів та аніонпровідних мембран**

Зразок	$\sigma_{dc}$ , См/см					
	20	40	60	80	100	120
Pol-Ur-N <sup>+</sup> OH <sup>-</sup> wet	2,5·10 <sup>-3</sup>	–	4,4·10 <sup>-3</sup>	–	–	–
[PEO-2H-2TEA] <sup>2+</sup> 2Cl <sup>-</sup>		9,8·10 <sup>-6</sup>	2,4·10 <sup>-5</sup>	4,2·10 <sup>-5</sup>	6,6·10 <sup>-5</sup>	8,9·10 <sup>-5</sup>
[PEO-2H-2TEA] <sup>2+</sup> 2OH <sup>-</sup>		2,3·10 <sup>-5</sup>	4,9·10 <sup>-5</sup>	7,7·10 <sup>-5</sup>	1,4·10 <sup>-4</sup>	2,3·10 <sup>-4</sup>
[PEO-DEA] <sub>n</sub> <sup>+</sup> nCl <sup>-</sup>		9,8·10 <sup>-6</sup>	1,3·10 <sup>-5</sup>	2,2·10 <sup>-5</sup>	3,3·10 <sup>-5</sup>	3,9·10 <sup>-5</sup>
[PEO-DEA] <sub>n</sub> <sup>+</sup> nOH <sup>-</sup>	4,1·10 <sup>-6</sup>	6,2·10 <sup>-6</sup>	1,2·10 <sup>-5</sup>	2,2·10 <sup>-5</sup>	3,0·10 <sup>-5</sup>	3,9·10 <sup>-5</sup>
АЕМ-Si-OI-25	5,6·10 <sup>-7</sup>	9,6·10 <sup>-7</sup>	4,3·10 <sup>-6</sup>	1,0·10 <sup>-5</sup>	1,8·10 <sup>-5</sup>	5,3·10 <sup>-5</sup>
АЕМ-Si-OI-25wet	1,1·10 <sup>-5</sup>	–	1,9·10 <sup>-5</sup>	–	–	–
АЕМ-Si-OI-50	–	6,9·10 <sup>-6</sup>	2,3·10 <sup>-5</sup>	4,9·10 <sup>-5</sup>	1,2·10 <sup>-4</sup>	2,2·10 <sup>-4</sup>
АЕМ-Si-Pol-25	–	7,9·10 <sup>-7</sup>	3,1·10 <sup>-6</sup>	9,2·10 <sup>-6</sup>	1,9·10 <sup>-5</sup>	3,7·10 <sup>-5</sup>

ються до таких для вихідного допantu. Подальшому збільшенню вмісту допantів у складі мембран перешкоджає погіршення механічних характеристик останніх.

Для мембрани АЕМ-Si-OI-25, що містить 25 % донору аніонів [PEO-2H-2TEA]<sup>2+</sup> 2OH<sup>-</sup>, вимірювання провідності здійснювали як в безводних умовах, так і за повного зволоження. При цьому в зволоженому стані спостерігалось підвищення значення провідності мембрани майже на порядок. За температури 60 °C значення провідності даної мембрани в безводних умовах становило  $4,3 \cdot 10^{-6}$  См/см, а в повністю гідратованому стані –  $1,9 \cdot 10^{-5}$  См/см.

### Висновки

Розроблено метод синтезу сульфокислотних похідних гіперрозгалуженого поліестерполіолу, який містить 32 кінцеві гідроксильні групи, та поліедрального олігомерного силсеквіоксану з кінцевими первинними аміногрупами їх вичерпним ацилюванням циклічним ангідридом 2-сульфобензойної кислоти.

Запропоновано метод синтезу катіоногенного б,щ-біс(діетиламін)олігоетиленоксиду реакцією кінцевих оксиранових груп  $\alpha,\omega$ -дигліцидилового етеру олігооксиетиленгліколю ММ 1000, синтезованого взаємодією останнього з двократним надлишком епіхлоргідрину, з еквівалентною кількістю діетиламіну.

На основі синтезованих сульфокислотних олігомерів та б,щ-біс(діетиламін)олігоетиленоксиду отримано йонно-зшиті полімери кислотного типу гіперрозгалуженої та зіркоподібної (гібридні сполуки) будови реакцією часткової (ступінь нейтралізації 50%) та повної нейтралізації сульфокислотних груп запропонованих олігомерних поліфункціональних кислот кінцевими аміногрупами розробленого катіоногенного олігомеру.

Запропоновано метод отримання реакціоздатного гидроксилвмісного олігоетиленоксиду з кінцевими атомами хлору розкриттям кінцевих оксиранових груп  $\alpha,\omega$ -дигліцидилового етеру олігооксиетиленгліколю ММ 1000 еквівалентною кількістю хлоридної кислоти.

Розроблено методи синтезу олігомерних донорів гидроксид-аніонів, а саме олігомеру з кінцевими йонними групами та такого, що містить йонні групи в основному ланцюзі

(полііоноенового типу), які поєднують в одній молекулі йонні групи та олігоетерну складову. Синтез олігомерного донору аніонів з кінцевими йонними групами базувався на кватернізації триетиламіну кінцевими хлоралкільними групами хлорпохідного олігоетиленоксиду (N : Cl = 1 : 1) з наступним йонним обміном хлорид-аніонів отриманого продукту реакції на гидроксид-аніони. Олігомерний донор гидроксид-аніонів полііоноенового типу отримували реакцією кватернізації кінцевих третинних аміних груп розробленого  $\alpha,\omega$ -біс(діетиламін)олігоетиленоксиду хлоралкільними кінцевими групами синтезованого хлорвмісного похідного олігоетиленоксиду (N : Cl = 1 : 1) з наступним йонним обміном хлорид-аніонів отриманого полііоноенового олігомеру на гидроксид-аніони.

Отримані кислотно-основні полімери та олігомерні донори аніонів використано як допанти в золь-гель синтезі органо-неорганічних полімерних йонообмінних мембран для паливних елементів в суміші з  $\alpha,\omega$ -діалкоксисилільним олігооксиетиленуретансечовинним прекурсором та фенілтриетоксисиланом при їх різних співвідношеннях.

Будову синтезованих допantів та гібридних йонообмінних мембран на їх основі доведено методами ІЧ-, <sup>1</sup>H ЯМР спектроскопії та функціонального аналізу. Методом ДСК показано, що розроблені допанти та гібридні йонообмінні мембрани характеризуються температурами склування в інтервалі від -50 до -30 °C. При цьому формування кристалічної фази спостерігається як для аніонообмінних допantів, так і мембран на їх основі, в то час як для донорів протонів (за виключенням допantu з частково нейтралізованими сульфокислотними групами) та ПОМ дане явище не характерне. Сформовані органо-неорганічні полімерні йонообмінні мембрани характеризуються термічною стабільністю до 300 °C та величинами протонної провідності  $10^{-4}$ - $10^{-5}$  См/см при 100 °C в безводних умовах. Гібридна полімерна аніонообмінна мембрана в зволоженому стані характеризується провідністю  $10^{-5}$  См/см при температурах 20-60 °C. Отримані результати дозволяються розглядати синтезовані органо-неорганічні полімерні йонообмінні мембрани перспективними для використання як тверді поліелектро-

літи в паливних комірках, що функціонують як при температурах вище 100 °С в безводних умовах, так і при температурах нижче 80 °С в лужному середовищі.

## REFERENCES

### [СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ]

1. Li Q, He R, Jensen J.O and et.al. Approaches and recent development of polymer electrolyte membranes for fuel cells operating above 100 °C. *Chem Mater* 2003; 15: 4896-4915.
2. Varcoe J.R, Slade R.C.T. Prospects for alkaline anion-exchange membranes in low temperature fuel cells. *Fuel Cells* 2005; 5: 187-200.
3. Antolini E, Gonzales E.R. Alkaline direct alcohol fuel cells. *J Power Sources* 2010; 195: 3431-3450.
4. Shevchenko V.V, Gumennaya M.A. Synthesis and properties of anion-exchange membranes for fuel cells. *Theoretical and Experimental Chemistry* 2010; 46: 139-152.
5. Shevchenko V.V, Stryutsii A.V, Klimenko N.S. Polymeric organic-inorganic proton-exchange membranes for fuel cells produced by the sol-gel method. *Teor Exp Chem* 2011; 47: 67-92.
6. Li Q, He R, Jensen J.O and et al. Approaches and recent development of polymer electrolyte membranes for fuel cells operating above 100°C. *Chem Mater* 2003; 15: 4896-4915.
7. Kongkanand A, Mathias M.F. The priority and challenge of high-power performance of low-platinum proton-exchange membrane fuel cells. *Journal of Physical Chemistry Letters* 2016; 7: 1127-1137.
8. Dnaz M, Ortiz A, Ortiz I. Progress in the use of ionic liquids as electrolyte membranes in fuel cells. *J Membr Sci* 2014; 469: 379-396.
9. Klein L.C, Daico Y, Aparicio M and et al. Methods for modifying proton exchange membranes using the sol – gel process. *Polymer* 2005; 46: 4504-4509.
10. Tripathi B.P, Shahi V.K. Organic-inorganic nanocomposite polymer electrolyte membranes for fuel cell applications. *Progr Polymer Sci*, 2011 ;36: 945-979.
11. Michau M., Barboiu M. Self-organized proton conductive layers in hybrid proton exchange membranes, exhibiting high ionic conductivity. *J Mater Chem* 2009; 19: 6124-6131.
12. Zhang F, Bao X, Liu Q and et al. High temperature polymer electrolyte membranes based on poly(2,5-benzimidazole) (ABPBI) and POSS incorporated ionic liquid. *J Chem Eng Mater Sci* 2014; 2: 86-93.
13. Lott K.F., Ghosh B.D, Ritchie J.E. Understanding the mechanism of ionic conductivity in an anhydrous proton-conducting electrolyte through measurements of single-ion diffusion coefficients. *J Electrochem Soc* 2006; 153: 2044-2048.
14. Ghosh B.D, Lott K.F, Ritchie J.E. Conductivity dependence of PEG content in an anhydrous proton conducting sol-gel electrolyte. *Chem Mater* 2005; 17: 661-669.
15. Shevchenko V.V, Stryutskii A.V, Bliznyuk V.N and et al. Synthesis, structure, and properties of anhydrous organic-inorganic proton exchange membranes based on sulfonated derivatives of octahedral oligosilsesquioxanes and б,щ-di(triethoxysilyl) oligo(oxyethylene urethane urea). *Polymer Sci B* 2014; 56: 216-228.
16. Shevchenko V.V, Stryutsky A.V, Klymenko N.S et al. Protic and aprotic anionic oligomeric ionic liquids. *Polymer* 2014; 55: 3349-3359.
17. Gao C, Yan D. Hyperbranched polymers: from synthesis to applications. *Progr Polymer Sci* 2004; 29: 183-275.
18. Kyritsis A, Pissis P, Grammatikakis J. Dielectric relaxation spectroscopy in poly(hydroxyethyl acrylate)/water hydrogels. *J Polym Sci B Polym Phys* 1995; 33: 1737-1750.
19. Шевченко В.В, Стрюцкий А.В, Гуменная М.А и др. Органо-неорганические мембраны со свойствами безводных протонпроводящих электролитов, полученные золь-гель методом. *Доповіді НАН України* 2010; N8: 157-162.
20. Wang G, Weng Y, Chu D and et.al. Developing a polysulfone-based alkaline anion exchange membrane for improved ionic conductivity. *J Membr Sci* 2009; 332: 63-68.
21. Wang G, Weng Y, Zhao J and et.al. Preparation of a functional poly(ether imide) membrane for potential alkaline fuel cell applications: Chloromethylation. *J Appl Polym Sci* 2009; 112: 721-727.
22. Danks T. N, Slade R.C.T, Varcoe J.R. Comparison of PVDF- and FEP-based radiation-grafted alkaline anion-exchange membranes for use in low temperature portable DMFCs. *J Mater Chem* 2002; 12: 3371-3373.
23. Wu Y, Wu C, Xu T and et. al. Novel silica/poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) hybrid anion-exchange membranes for alkaline fuel cells: Effect of heat treatment. *J Membr Sci* 2009; 338: 51-60.
24. Stoica D, Ogier L, Akrou L and et.al. Anionic membrane based on polyepichlorhydrin matrix for alkaline fuel cell: Synthesis, physical and electrochemical properties. *Electrochim Acta* 2007; 53: 1596-1603.
25. Nagarale R.K, Gohil G.C, Shahi V.K and et.al. Preparation of organic-inorganic composite anion-exchange membranes via aqueous dispersion polymerization and their characterization. *J Colloid Interface Sci* 2005; 287: 198-206.
26. Xiong Y, Liu Q.L, Zhu A.M and et.al. Performance of organic-inorganic hybrid anion-exchange membranes for alkaline direct methanol fuel cells. *J Power Sources* 2009; 186: 328-333.
27. Wu Y, Wu C, Varcoe J.R and et al. Novel silica/poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) hybrid anion-exchange membranes for alkaline fuel cells: Effect of silica content and the single cell performance, *J Power Sources* 2010; 195: 3069-3076.
28. Toroptseva A.M, Belogorodskaya K.V, Bondarenko V.M. Laboratory Practical course in the chemistry and technology of macromolecular compounds (in Russian). Leningrad: Khimiya; 1972. 416 p.

## OLIGOMERIC AND POLYMERIC DONORS OF PROTONS AND HYDROXIDE-ANIONS AND NANOSTRUCTURED ORGANIC-INORGANIC POLYMERIC MEMBRANES BASED ON THEM

Gumenna M.A., Stryutsky A.V., Klimenko N.S., Klepko V.V., Shevcheko V.V.

The methods for synthesis of acid-base type polymers of hyper-branched and star-shaped (silicon-organic compounds) structures, capable of ionic conductivity in anhydrous conditions, were proposed. Methods of obtaining oligomeric donors of hydroxide anions, namely oligomer with terminal ionic groups and one containing ionic groups in the main chain (polyionic type), were developed. The obtained compounds were used as dopants in sol-gel synthesis of organic-inorganic polymeric ion-exchange membranes. The structure and thermophysical properties of the proposed compounds and ion exchange membranes were investigated by the DSC method. It was established that the developed dopants and membranes based on them are characterized by ionic conductivity of  $10^{-5}$ - $10^{-4}$  S/cm at  $100^{\circ}\text{C}$  under anhydrous conditions and the conductivity of the anionic membrane in wet state is  $10^{-5}$  S/cm at temperatures of  $20$ - $60^{\circ}\text{C}$ .

**Key words:** acid-base polymers, hyperbranched structure, polyhedral oligomeric silsesquioxanes, oligomeric donors of hydroxide-anions, proton conductivity, anionic conductivity, organic-inorganic ion-exchange membranes, fuel cells.

# ЗМІСТ

## Розділ 1. ОТРИМАННЯ ВОДНЮ

<b>ДОСЛІДЖЕННЯ І ОПТИМІЗАЦІЯ СИСТЕМ ОТРИМАННЯ ВОДНЮ ШЛЯХОМ ЗАСТОСУВАННЯ ЕЛЕКТРОЛІЗУ ВОДИ З ВИКОРИСТАННЯМ ЕНЕРГІЇ ВІТРУ, СОНЯЧНОЇ РАДІАЦІЇ ТА ГЕОТЕРМАЛЬНОЇ ЕНЕРГІЇ</b> .....	4
--	---

*Кудря С.О., Морозов Ю.П., Кузнецов М.П.*

Інститут відновлюваної енергетики НАНУ, м. Київ-94, вул. Г. Хоткевича, 20А, geotherm@ukr.net

<b>РОЗРОБКА БІОТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВОДНЮ ПРИ МАКСИМАЛЬНІЙ ДЕСТРУКЦІЇ ХАРЧОВИХ ВІДХОДІВ</b> .....	15
---	----

*Таширєв О.Б., Говоруха В.М., Гаврилюк О.А., Сіома І.Б., Матвєєва Н.А., Таширєва Г.О., Ястремська Л.С., Белікова О.Ю.*

Інститут мікробіології і вірусології ім. Д.К. Заболотного Національної академії наук України, 03143, м. Київ, вул. Заболотного 154, tach2007@ukr.net

Національний Авіаційний Університет, проспект Космонавта Комарова 1, Київ, 02000

<b>РОЗРОБКА ЕНЕРГОАКУМУЛЮЮЧИХ РЕЧОВИН НА ОСНОВІ АЛЮМІНІЮ ТА МАГНІЮ, ЗДАТНИХ ВИДІЛЯТИ ВОДЕНЬ З ВОДИ ДЛЯ ЖИВЛЕННЯ ПАЛИВНИХ КОМІРОК</b> .....	26
--	----

*Манілевич Ф.Д., Пірський Ю.К., Данильцев Б.І., Куций А.В., Козін Л.Х.*

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, 03142, м. Київ, просп. Академіка Палладіна, 32/34, e-mail: fedor@ionc.kar.net

<b>ОТРИМАННЯ ВОДНЮ ІЗ ВОДИ НА СВІТЛОЧУТЛИВОМУ АНОДІ РЕВЕРСИВНОЇ ПАЛИВНОЇ КОМІРКИ З ОПЦІЄЮ АКУМУЛЯЦІЇ ВОДНЮ ТА ГЕНЕРАЦІЇ ЕЛЕКТРИЧНОГО СТРУМУ</b> .....	34
---	----

*Ткаченко Т.В., Каменських Д.С., Євдокименко В.О., Корж Р.В., Кашковський В.І., Бортишевський В.А.*

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря НАН України, вул. Мурманська, 1, Київ-94, 02094, Україна, ttv13ttv@gmail.com, kash54vik@gmail.com

<b>РОЗРОБЛЕННЯ ПРОЦЕСІВ КОНВЕРСІЇ ТВЕРДИХ ОРГАНІЧНИХ ВІДХОДІВ В ЗБАГАЧЕНИЙ ВОДНЕМ СИНТЕЗ-ГАЗ ДЛЯ ВІДНОВЛЮВАНО-ВОДНЕВОЇ ЕНЕРГЕТИКИ ТА ПАЛИВНО-КОМІРЧАНИХ ЕНЕРГЕТИЧНИХ УСТАНОВОК</b> .....	46
--	----

*Дудник О.М., Соколовська І.С.*

Інститут вугільних енерготехнологій НАН України, 04070, м. Київ, вул. Андріївська, 19, aldudnik@nas.gov.ua

<b>ОКСИДНІ КАТАЛІЗАТОРИ ПАРОВОГО РИФОРМІНГУ БІОЕТАНОЛУ ДЛЯ ОДЕРЖАННЯ ВОДНЮ З ВІДНОВЛЮВАНОЇ СИРОВИНИ</b> .....	57
---	----

*Долгіх Л.Ю., Столярчук І.Л., Старая Л.О., Пятницький Ю. І., Стрижак П.*

Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України, проспект Науки, 31, м. Київ, 03028, ldolgykh@inphyschem-nas.kiev.ua

**ФОТОЕЛЕКТРОХІМІЧНІ СИСТЕМИ З АКУМУЛЮВАННЯМ  
“СОНЯЧНОГО” ВОДНЮ** ..... 69

*Колбасов Г.Я., Русецький І.А., Щербакова Л.Г., Солонін Ю.М.,  
Данилов М.О., Фоманюк С.С., Слободянюк І.О., Воробець В.С.*  
Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського Національної академії наук України,  
просп. Паладіна 32/34, 03680 Київ-142, Україна, E-mail: kolbasov@ionc.kiev.ua  
Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича Національної академії наук України,  
вул. Кржижановського 3, 03680 Київ-142, Україна, E-mail: larisa\_c@ukr.net

**ФОТОКАТАЛІТИЧНЕ ВИДІЛЕННЯ ВОДНЮ З ВОДНИХ РОЗЧИНІВ  
ВІДНОВЛЮВАНИХ ОРГАНІЧНИХ СУБСТРАТІВ ПІД ДІЄЮ ВИДИМОГО  
СВІТЛА ЗА УЧАСТЮ ГРАФІТОПОДІБНОГО НІТРИДУ ВУГЛЕЦЮ  
ТА ЙОГО НАНОКОМПОЗИТІВ З ШАРУВАТИМИ НІОБАТАМИ** ..... 77

*Швалагін В.В., Гродзюк Г.Я., Коржак Г.В., Стрюк О.Л., Кучмій С.Я.*  
Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України,  
03028, Київ, проспект Науки, 31, e-mail: stephan@ukr.net

**ПЛАЗМО-ПАРО-КИСНЕВА ГАЗИФІКАЦІЯ ДОННИХ МУЛІВ  
ТА ІНШИХ НЕБЕЗПЕЧНИХ ВІДХОДІВ** ..... 87

*Жовтянський В.А.*  
Інститут газу НАН України, м. Київ, 03113, вул. Дегтярівська, 39, zhovt@ukr.net

**БЕЗМЕМБРАННИЙ ГЕНЕРАТОР ВОДНЮ ВИСОКОГО ТИСКУ** ..... 99

*Соловей В.В., Зіпунніков М.М., Шевченко А.А., Воробйова І.О., Семикін В.М.*  
Інститут проблем машинобудування ім. А.М. Підгорного НАН України,  
61046, м. Харків, вул. Пожарського, 2/10, solovey@ipmach.kharkov.ua

**Розділ 2. ЗБЕРІГАННЯ ВОДНЮ**

**КВАНТОВОХІМІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ АТОМІВ АЗОТУ,  
ВКЛЮЧЕНИХ В СТРУКТУРУ ГРАФЕНОПОДІБНОГО КЛАСТЕРА,  
НА АДСОРБЦІЮ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВОДНЮ** ..... 108

*Дем'яненко Є.М., Лобанов В.В., Гребенюк А.Г., Карпенко О.С., Картель М.Т.*  
Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України,  
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна, Demianenko\_en@ukr.net

**РОЗРОБКА ДЖЕРЕЛ ВОДНЮ ДЛЯ ПАЛИВНИХ КОМІРОК** ..... 116

*Шур Д.В., Боголепов В.О., Савенко О.Ф., Матисіна З.А.,  
Золотаренко Ол.Д., Золотаренко Ан.Д., Золотаренко О.Д.,  
Мелешевич К.А., Камінецька О.А., Копилова Л.І., Шапошнікова Т.І.*  
Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України  
dmitry.schur@gmail.com, shurzag@ipms.kiev.ua

**УДОСКОНАЛЕННЯ МАСОГАБАРИТНИХ ПОКАЗНИКІВ  
МЕТАЛОГІДРИДНИХ СИСТЕМ ЗБЕРІГАННЯ ВОДНЮ** ..... 127

*Мацевитий Ю.М., Соловей В.В., Чорна Н.А.*  
Інститут проблем машинобудування ім. А.М. Підгорного НАНУ,  
61046, м. Харків, вул. Дм. Пожарського, 2/10, E-mail: nataliyachernaya7@gmail.com

<b>ВПЛИВ Ti, Fe I Si НА ТЕРМІЧНУ СТАБІЛЬНІСТЬ І КІНЕТИКУ РОЗКЛАДУ <math>MgH_2</math>, СИНТЕЗОВАНОГО РЕАКТИВНИМ МЕХАНІЧНИМ СПЛАВЛЕННЯМ</b> .....	133
---	-----

*Єршова О.Г., Добровольський В.Д., Солонін Ю.М.*  
Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України,  
вул. Кржижановського, 3, м. Київ, 03142, e-mail: dobersh2017@ukr.net

<b>ОПТИМІЗАЦІЯ СКЛАДУ, ТЕХНОЛОГІЇ ВИГОТОВЛЕННЯ ВОДЕНЬСОРБУЮЧИХ ТА ПОВІТРЯНИХ ЕЛЕКТРОДІВ ДЛЯ МН-ПОВІТРЯНОГО ЕЛЕМЕНТУ ОБОРОТНОЇ ФОТОЕЛЕКТРОХІМІЧНОЇ КОМІРКИ</b> .....	144
---	-----

*Щербакова Л.Г., Патлун Д.В., Грайворонська К.В., Солонін Ю.М.*  
Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАНУ,  
03680, Київ-142, вул. Кржижановського, larisa\_c@ukr.net

<b>РОЗРОБЛЕННЯ НОВИХ СПЛАВІВ ТА КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ МАГНІЮ ЯК ЕФЕКТИВНИХ ВОДЕНЬАКУМУЛЮЮЧИХ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ ЗАСТОСУВАННЯ У ПРИСТРОЯХ ПОСТАЧАННЯ ВОДНЮ</b> .....	156
--	-----

*Завалій І.Ю., Березовець В.В., Денис Р.В., Штендер В.В.*  
Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України,  
79060, м. Львів, вул. Наукова, 5, E-mail: zavaliiy@ipm.lviv.ua

<b>СТВОРЕННЯ БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ ГЕТЕРОФАЗНИХ ВОДНЕВОСОРБЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ МАГНІЮ ТА ТИТАНУ</b> .....	166
--	-----

*Рудь О.Д., Прядко Т.В., Саввакін Д.Г., Лахник А.М., Дехтяренко В.А., Кір'ян І.М.*  
Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України,  
03142, м. Київ, бульв. акад. Вернадського, 36 rud@imp.kiev.ua

<b>ОСОБЛИВОСТІ КОНСТРУКЦІЇ І ТЕХНОЛОГІЇ ВИГОТОВЛЕННЯ ЄМНОСТЕЙ ВИСОКОГО ТИСКУ ДЛЯ АКУМУЛЮВАННЯ І ЗБЕРІГАННЯ ВОДНЮ</b> .....	177
--	-----

*Савицький М.М., Савицький О.М., Ващенко В.М., Шкрабальюк Ю.М.*  
Інститут електрозварювання ім. Є.О. Патона НАН України,  
03680, м. Київ-5, вул. Казимира Малевича, 11, e-mail: sam@paton.kiev.ua

### Розділ 3. ПАЛИВНІ КОМІРКИ

<b>РОЗРОБЛЕННЯ РЕЖИМІВ ВИГОТОВЛЕННЯ АНОДУ ТА ЕЛЕКТРОЛІТУ КЕРАМІЧНОЇ ПАЛИВНОЇ КОМІРКИ МЕТОДОМ СТРІЧКОВОГО ЛИТТЯ</b> .....	184
--	-----

*Полішко І.О., Бродніковський Є.М., Іванченко С.Е., Лисуненко Н.О., Бродніковський Д.М., Бродніковська І.В., Барановський Д.І., Бричевський М.М., Васильєв О.Д., Рагуля А.В., Білоус А.Г., В'юнов О.І., Янчевський О. З., Коваленко Л.Л., Солопан С.О.*  
Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України,  
03680, Київ, вул. Кржижановського 3, polishko.ihor@gmail.com  
Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України,  
03680, м. Київ, пр. Палладіна, 32/34, belous@ionc.kiev.ua

**БАГАТОШАРОВІ СТРУКТУРИ НА ОСНОВІ ТОВСТИХ ПЛІВОК  
ДЛЯ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОЇ (600 °С) ПАЛИВНОЇ КОМІРКИ** ..... 190

*Білоус А.Г., В'юнов О.І., Янчевський О.З., Коваленко Л.Л., Солопан С.О.,  
Васильєв О.Д., Рагуля А.В., Бродніковський Є.М., Полішко І.О., Іванченко С.Е.,  
Бродніковський Д.М., Лисуненко Н.О., Бродніковська І.В., Барановський Д.І.*  
Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України,  
03680, м. Київ, пр. Палладіна, 32/34, <belous@ionc.kiev.ua>  
Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України,  
03680, Київ, вул. Кржижановського, 3, <bregor@ukr.net>

**СИНТЕЗ СКЛАДНИХ ОКСИДНИХ ТА МЕТАЛО-ОКСИДНИХ  
ВОДЕНЬПРОНИКНИХ СИСТЕМ ДЛЯ ВИКОРИСТАННЯ В ЯКОСТІ  
КОМПОНЕНТІВ ТВЕРДООКСИДНИХ ПАЛИВНИХ КОМІРОК** ..... 196

*Морозов І.А., Бездорожєв О.В., Солонін Ю.М., Гетьман О.І.*  
Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України,  
вул. Кржижановського, 3, м. Київ-142, 03680, imorozov@i.ua

**КАТАЛІТИЧНІ ТА РЕСУРСНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОЗИТІВ –  
ПРОТОТИПІВ АНОДІВ КПК В ПРОЦЕСАХ ОКИСНЮВАЛЬНОГО  
РИФОРМІНГУ C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> АЛКАНІВ** ..... 205

*Канцєрова М.Р., Губарені Є.В., Чедрик В.І.,  
Орлик С.М., Васильєв О.Д.*  
Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського, mkantserova@ukr.net  
Інститут проблем матеріалознавства ім. І.Н. Францевича НАН України, oleksa.vasylyev@gmail.com

**РОЗРОБКА ВИСОКОЕФЕКТИВНИХ МЕМБРАННО-ЕЛЕКТРОДНИХ  
БЛОКІВ НОВОГО ПОКОЛІННЯ ДЛЯ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНИХ  
ВОДНЕВО-ПОВІТРЯНИХ ПАЛИВНИХ ЕЛЕМЕНТІВ ТА БАТАРЕЙ  
НА ЇХ ОСНОВІ** ..... 212

*Пірський Ю.К., Стезєрянський Е.А, Панчишин Т.М.,  
Крупеннікова О.С. Омельчук А.О.*  
Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України,  
03142, м. Київ, просп. Академіка Палладіна, 32/34, e-mail: pirsky@ionc.kiev.ua

**КАРБОНІЗОВАНІ СО-N-C ЕЛЕКТРОКАТАЛІЗАТОРИ ВІДНОВЛЕННЯ КИСНЮ  
НА ОСНОВІ АЗОТВІСНИХ СПРЯЖЕНИХ ПОЛІМЕРІВ ТА НАНОРОЗМІРНИХ  
ВУГЛЕЦЕВИХ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНИХ  
ПАЛИВНИХ КОМІРОК** ..... 220

*Я.І. Курись, О.О. Парійська, В.Г. Кошечко, В.Д. Походенко*  
Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України,  
03028, м. Київ-28, пр. Науки, 31, kurys@inphyschem-nas.kiev.ua

**ДОСЛІДЖЕННЯ ЗАКОНОМІРНОСТЕЙ ВПЛИВУ РОБОЧОГО СЕРЕДОВИЩА  
НА ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ МАТЕРІАЛІВ  
ТВЕРДООКСИДНИХ ПАЛИВНИХ КОМІРОК ТА РОЗРОБЛЕННЯ  
МЕТОДІВ ЇХ ПІДВИЩЕННЯ ..... 232**

*Осташ О.П., Подгурська В.Я., Василюк Б.Д., Івасишин А.Д.,  
Васильєв О.Д., Прихна Т.О., Свердун В.Б., Бродніковський Є.М.*  
Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України,  
вул. Наукова, 5, м. Львів, 79060, fmidep17@gmail.com  
Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України,  
вул. Крижановського, 3, м. Київ, 03142, oleksa.vasylyev@gmail.com  
Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України,  
вул. Автозаводська, 2, м. Київ, 04074, prikhna@ukr.net

**ОЛІГОМЕРНІ ТА ПОЛІМЕРНІ ДОНОРИ ПРОТОНІВ І ГІДРОКСИД-АНІОНІВ  
ТА НАНОСТРУКТУРОВАНІ ОРГАНО-НЕОРГАНІЧНІ ПОЛІМЕРНІ  
МЕМБРАНИ НА ЇХ ОСНОВІ ..... 242**

*Гуменна М.А., Стрюцький О.В., Клименко Н.С.,  
Клепко В.В., Шевченко В.В.*  
Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,  
Харківське шосе, 48, 02160, Київ, valpshevchenko@gmail.com

**НАУКОВЕ ВИДАННЯ**

**ФУНДАМЕНТАЛЬНІ АСПЕКТИ  
ВІДНОВЛЮВАНО-ВОДНЕВОЇ ЕНЕРГЕТИКИ  
І ПАЛИВНО-КОМІРЧАНИХ ТЕХНОЛОГІЙ**

за загальною редакцією  
Ю.М. Солоніна

Монографія

Формат 60x84/16. Ум.-друк. арк. 28,7. Тираж 300 пр. Зам. № 030-18.

Видавець та виготівник "Видавництво КІМ"  
Свідоцтво про внесення до державного реєстру суб'єктів  
видавничої справи серії ДК № 2888 від 3.07.2007 р.  
03680, м. Київ, вул. Кржижанівського, 3  
ОКТБ – корп. 5, оф. 140. Тел.: (044) 221-41-05.

