НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ

ВОДЕНЬ В АЛЬТЕРНАТИВНІЙ ЕНЕРГЕТИЦІ ТА НОВІТНІХ ТЕХНОЛОГІЯХ

за загальною редакцією
В.В. Скорохода, Ю.М. Солоніна

Київ
«Видавництво «КІМ»
2015

УДК 620.9:546.11
ББК 31.2
В 94

Редакційна колегія:
голова – академік НАН України Ю.М. Солонін;
заст. голови – академік НАН України В.В. Скороход;
відповідальний секретар – О.Г. Єршова

Члени редакційної колегії:
І.І. Білан, Л.І. Чернишев, Т.В. Гудименко, Л.О. Ковальова, В.І. Семенцов

Друкується згідно з рішенням Наукової ради комплексної програми наукових досліджень НАН України «Водень в альтернативній енергетиці та новітніх технологій»

В 94 **Водень** в альтернативній енергетиці та новітніх технологіях/ за ред. В.В. Скорохода, Ю.М. Солоніна. – К.: «КІМ», 2015. – 294 с.

ISBN 978-617-628-045-3

Видання включає основні результати наукових досліджень, виконаних в провідних інститутах Національної академії наук України.в рамках академічної програми «Водень в альтернативній енергетиці та новітніх технологій», отриманих на протязі 2011 – 2015 років. Монографія буде корисна для науковців, які цікавляться проблемами сучасної «зеленої» енергетики, використання альтернативних джерел енергії, таких як сонячна, вітрова та інші, особливо в їх тісному поєднанні з водневими і паливно-комірчаними технологіями.

УДК 620.9:546.11
ББК 31.2

ISBN 978-617-628-045-3

ВСТУП

Суттєве загострення енергетичних та екологічних проблем, яке спостерігається як в Україні, так і в усьому світі висуває на передній план проблему більш широкого використання альтернативних джерел енергії. В першу чергу це стосується так званих відновлюваних джерел енергії: сонячної, вітрової, геотермальної та ін. Розвиток відновлюваної енергетики паралельно з розвитком водневих технологій 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.

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. В розвинених країнах вже функціонує значна кількість сонячних та вітрових електростанцій, які постачають водень для автомобільного транспорту, а також використовують його в якості акумулятора енергії з метою покращення режимів роботи електростанцій.

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 альтернативної та відновлюваної енергетики та водневих технологій, можна говорити про відновлювально-водневу енергетику.

Як і для багатьох проривних галузей техніки, особливо на стадії їх становлення, для подальшого розвитку воднева енергетики також дуже важливим є створення нових високоефективних матеріалів і технологій. Наприклад, для систем отримання, збереження та використання водню, для їх здешевлення та підвищення експлуатаційних характеристик необхідним є пошук нових каталізаторів, напівпровідникових матеріалів, матеріалів, здатних накопичувати значну кількість водню, а також демонструвати характеристики, необхідні для нових поколінь паливних комірок та інші.

В Інститутах НАН України в рамках відомчої тематики, а також в рамках Цільової комплексної програми НАН України «Водень в альтернативній енергетиці та новітніх технологій» традиційно проводяться роботи по створенню новітніх матеріалів і технологій для потреб водневої енергетики. Дана монографія базується на результатах зазначеної програми, отриманих на протязі 2011 – 2015 років.

Монографія буде корисна для науковців, які цікавляться проблемами сучасної «зеленої» енергетики, проблемами більш широкого використання альтернативних джерел енергії, таких як сонячна, вітрова та інші, особливо в їх тісному поєднанні з водневими і паливно-комірчаними технологіями.

В.В.Скороход, Ю.М.Солонін

Розділ 1
ОТРИМАННЯ ВОДНЮ

ЗАКОНОМІРНОСТІ НАДАННЯ ВИСОКОЇ РЕАКЦІЙНОЇ ЗДАТНОСТІ АЛЮМІНІЮ Й МАГНІЮ ДЛЯ ВИДІЛЕННЯ ВОДНЮ З ВОДИ З ВИСОКОЮ ШВИДКІСТЮ БЕЗ ДОПОМОГИ ХІМІЧНИХ РЕАГЕНТІВ

Алюміній і магній відносяться до дуже реакційноздатних металів з високою спорідненістю до кисню, що забезпечує їм високу корозійну стійкість. Висока корозійна стійкість алюмінію, магнію і їх сплавів до води обумовлена протіканням на їхній поверхні оксред реакцій з утворенням захисних оксидних плівок. Так на свіжій поверхні алюмінію за долі секунди (~10–5 с) утворюється оксидна плівка (Al_2O_3) товщиною приблизно 1 нм [1]. Причому, ріст товщини плівки прискорюється при підвищенні температури й вологості. До швидкого збільшення товщини плівки приводить занурення зразка алюмінію у воду. На поверхні алюмінію при доступі повітря утворюється щільна оксидна плівка товщиною порядку 0,1 мкм, яка має гарні захисні властивості [2]. Корозійна стійкість алюмінію посилюється з підвищенням його чистоти. Чистота технічного алюмінію рівна 99,0-99,8 %, а алюмінію високої чистоти ≥99,99-99,999 % [1–3].

Відносно високу стійкість до атмосферної корозії проявляє магній і його сплави з алюмінієм [1]. Так, швидкість корозії магнієвих сплавів при атмосферній експозиції протягом 2-х років (730 днів) становить 0,19-0,26 г/(см^2 доба) [1]. Сплави алюмінію з 5,0–6,0 мас. % магнію найкраще задовольняють вимогам кораблебудування. Широко використовується в кораблебудуванні також сплав Al–Zn–Mg, який має більш високі технічні показники в порівнянні зі сплавами Al–Mg [3]. У той же час потрійний сплав Al–Zn–Mg дуже легко піддається активації, як було показано нами [4], при введенні в цей сплав вісмуту методом "термічного удару" і кородує – "розчиняється" у воді зі швидкістю 15 486 л H_2/(м^2 хв.) при 325 °С з екзотермічним ефектом.

Незважаючи на відносно високу корозійну стійкість алюміній і магній відносяться до електронегативних металів, значення стандартних потенціалів яких рівні $E^0_{Al} = -1{,}662$ В; $E^0_{Mg} = -2{,}363$ В у кислих розчинах і $E^0_{Al} = -2{,}33$ В; $E^0_{Mg} = -2{,}670$ В; – у лужних розчинах [5-7]. Значна електронегативність потенціалів свідчить про високу реакційну здатність Al і Mg до води. Ці метали теоретично повинні розчинятися у воді з виділенням водню з високою швидкістю. Однак цього не відбувається через пасивацію поверхні плівками суміші гідроксидів і оксидів алюмінію й магнію, що утворюють тверді розчини оксидів [2, 3]. При звичайних умовах на поверхні алюмінію у воді при температурі нижче 60 °С утворюється аморфний окис $Al(OH)_3$ або трьохводний кристалічний окис $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ – байерит, які характеризують корозійну стійкість алюмінію в реальних водних середовищах [2]. Утворення байерита протікає по реакції

$$2Al^{3+} + 4H_2O = Al_2O_3 \cdot H_2O + 6H^+ \quad (1)$$

Зміна pH розчину при цьому описується рівнянням

$$pH = 2{,}67 - 0{,}33\lg a_{Al^{3+}} \quad (2)$$

Зміна потенціалу алюмінію при цьому визначається рівнянням

$$E_p = -1{,}51 - 0{,}059pH \quad (3)$$

При пасивації поверхні алюмінію його потенціал зрушується в електропозитивну сторону через утворення на поверхні алюмінію стійких хемосорбованих шарів, що перевищують стійкість фазових окісних плівок [3]. При цьому найважливіше значення має потенціал нульового заряду алюмінію. Відомо, що в кислих середовищах потенціал нульового заряду алюмінію, розраховують по рівнянню [8]

$$E^{Al}_{H.З.} = W^{Al}_e - 4{,}75 \quad (4)$$

де W^{Al}_e робота виходу електрона [9], рівна 4,25 еВ.

Розрахунки показали, що $E^{Al}_{H.З.} = -0{,}50$В. Реальний потенціал алюмінієвого електрода у воді рівний $E^{Al}_p = -0{,}60$В, тобто близький до $E^{Al}_{H.З.}$. Отже, поверхня алюмінію у воді заряджена негативно. Тому індукована молекула води хемосорбується на негативно зарядженій поверхні алюмінію позитивно зарядженими протонами, як показано на рис. 1 а, б [10].

Механізм взаємодії активованого алюмінію Al* з водою можна представити наступними реакціями

$$Al^* + H_2O \rightarrow AlH_{адс} + OH^- \quad (5)$$

$$Al^* + OH^- \rightarrow AlOH_{адс} \quad (6)$$

З утворенням моногідрида AlH і моногідроксида AlOHадс. Далі моногідрид Al реагує з водою по послідовних реакціях

$$AlH_{адс} + H_2O \rightarrow AlOH + H_2 \quad (7)$$

$$AlOH^-_{адс} + H_2O \rightarrow AlOOH + H_2 \quad (8)$$

з утворенням кінцевого продукту реакції (8) беміта AlOOH.

Сумарна реакція утворення водню з води може бути представлена рівнянням

$$2Al^* + 4H_2O = 2AlOOH + 3H_2 + Q \quad (9)$$

де Q – Тепловий ефект сумарної реакції (9). При врахуванні ΔH^0_{298} для води $Q_{H_2O} = 4\Delta H^0_{298} = -1144$ кДж.

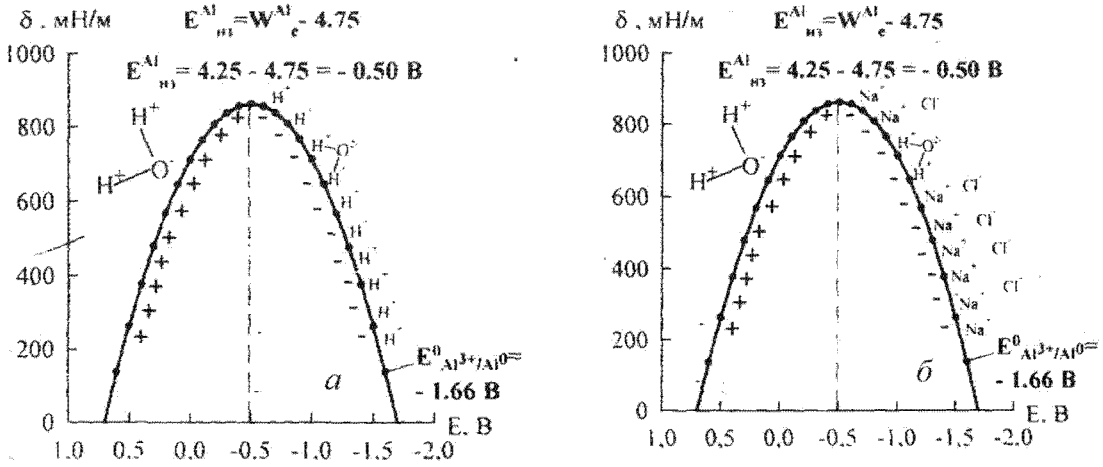


Рис. 1. Капілярні криві алюмінію у воді (а) і в розчині хлориду натрію (б).

Слід також зазначити, що по реакції (5) моногідрид алюмінію AlH, у якому водень заряджений негативно, утворюється в часі по наступній сукупності реакцій, що протікають миттєво

$$Al^{*} + H_2O \rightarrow Al^{*+} + e^{-} + H^{+}_{адс} + OH^{-} \quad (10)$$

$$Al^{*+} + e^{-} + H^{+}_{адс} + OH^{-} \rightarrow Al^{+}H^{-}_{адс} + OH^{-} \quad (11)$$

$$AlH_{адс} = Al^{+}H^{-} \quad (12)$$

З рівняння (11) видно, що при утворенні моногідрида AlH витрачається два електрони: один *p* – електрон з утворенням атомарного водню H з наступною обмінною реакцією з колективізованими електронами з утворенням гідрид іона H^{-}.

Описаний рівняннями (5), (6) механізм взаємодії Al* з водою підтверджується спеціально поставленим експериментом, результати якого наведені на рис. 2. Відповідно до рівняння (5) при взаємодії активованого алюмінію Al з водою утворюється вільний OH^{-}-іон, тому pH розчину (води) повинен збільшуватися. З даних рис. 2 видно, що при температурі 200 °С pH суміші гідроксилів Al(III) і Mg(II) рівне у водному середовищі 8,3. З підвищенням температури швидкість взаємодії активованого алюмінію з водою зростає й pH суміші гідроксидів зменшується до pH = 7,0.

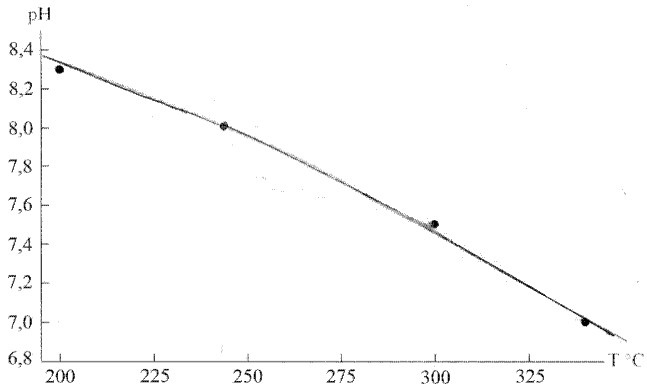


Рис. 2. Типовий хід pH-метричних кривих при підвищенні температури з 200 до 340 °С. Час контакту Al H_2O рівний 5 хв.*

При розчиненні активованого алюмінію в розчині хлориду натрію швидкість взаємодії Al* з водою також зменшується. Останнє обумовлене адсорбцією іонів натрію, як показано на рис. 1*б*, на поверхні алюмінію, що створює дифузійні обмеження швидкості корозійного розчинення алюмінію Al* у воді з утворенням моногідридів алюмінію AlH через зменшення концентрації адсорбційних іонів H^{+} на поверхні алюмінію. Як видно з даних рис. 3, энтальпія утворення AlH рівна $\Delta G^{0}_{298} = -284{,}5$ кДж/моль, що свідчить про досить високу його стійкість. Як видно з рис. 3, энтальпія моногідрида магнію MgH рівна $\Delta H^{0}_{298} = -173{,}5$ кДж/моль. Цікаво, що метал-активатор алюмінію p-*елемент* вісмут утворює тригідрид вісмуту по реакції [5] (див. таблицю 1):

$$Bi^{3+} + 3H^{+} + 3e = BiH_3; \quad E^{0}_{Bi^{3+}/BiH_3} = -0{,}8\ В \quad (13)$$

В умовах високої активності води тригідрид вісмуту диспропорціює по реакції

$$2BiH_3 = 2Bi^{0} + 3H_2 \quad (14)$$

з утворенням нанорозмірних часток вісмуту BiO [10], які підвищують реакційну здатність алюмінію.

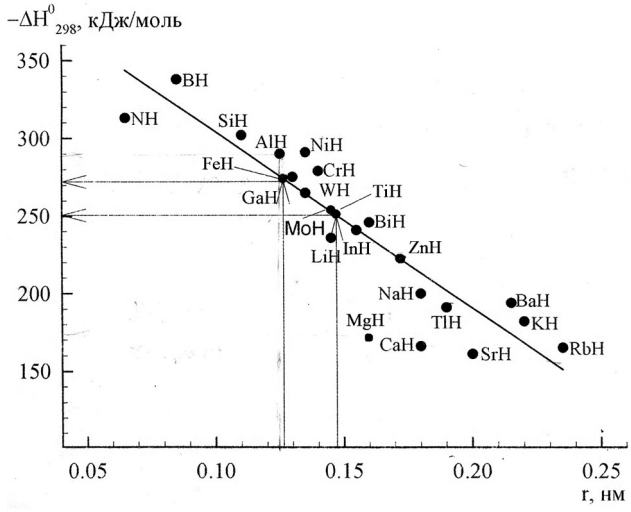


Рис. 3. Залежність ентальпії утворення моногідридів від атомного радіуса (r, нм).

Таблиця 1.

Стандартні електродні потенціали металів у водних розчинах [5-7]

Метал	Електродна напівреакція	Електродні потенціали E_0 φ, В
Al	$Al^{3+} + 3e^- = Al$	-1,662
	$H_2AlO_3^- + H_2O + 3e^- = Ga$	-2,330
Mg	$Mg^{2+} + 2e^- = Mg$	-2,363
	$Mg(OH)_2 + 2e^- = Mg + 2OH^-$	-2,670
Bi	$Bi^{3+} + 3e^- = Bi$	0,200
	$Bi^{3+} + 3H^+ + 3e^- = BiH_3$	0,800

По даним [5] електродні потенціали напівреакцій вісмуту позитивні й відповідно рівні (див. табл. 1)

$$Bi^{3+} + 3e = Bi^0 \qquad E^0_{Bi^{3+}/Bi^0} = 0{,}200\,В \qquad (15)$$

$$Bi^{+} + e = Bi^0 \qquad E^0_{Bi^{+}/Bi^0} = 0{,}490\,В \qquad (16)$$

Електродні потенціали алюмінію

$$Al^{3+} + 3e = Al \qquad E^0_{Al^{3+}/Al} = -1{,}662\,В \qquad (17)$$

$$H_2AlO_3^- + H_2O + 3e = Al + 4OH^- \qquad E^0_{H_2AlO_3^-/Al} = -2{,}330\ В \qquad (18)$$

у кислих розчинах рівні $E^0_{Al^{3+}/Al} = -1{,}662\,В$, а в лужних $E^0_{H_2AlO_3^-/Al} = -2{,}330$ В щодо нормального водневого електрода порівняння. Отже, розчинення алюмінію в лужних розчинах повинне протікати так само ефективно, як і в кислих [5-7]. У кислих і лужних розчинах на поверхні алюмінію пасивна плівка, що складається з оксидів алюмінію не утворюється, тому що алюміній у цих випадках розчиняється з утворенням солей. Для надання високої активності алюмінію до води й до кисню алюміній у даному досліді активували сплавкою його з вісмутом при температурі, що перевищує температуру області взаємного змішування рідких алюмінію й вісмуту, рівну 1050 °С при інтенсивному перемішуванні механічною лопатевою мішалкою.

Виявилося, що алюміній-вісмутові сплави, отримані вище описаним методом, мають високу реакційну здатність до води. Останнє обумовлене тим, що при одержанні Al-Bi сплаву методом термічного удару утворюються наноструктуровані сплави алюміній-вісмут з нескінченно множинною кількістю гальванічних елементів (ГЭ) мають високе значення ЕРС. Стандартні потенціали для розрахунків значень ЕРС (ГЭ) наведені в табл. 1.

$$\Delta E = E^0_{Bi^{3+}/Bi^0} - E^0_{Al^{3+}/Al^0} = 0{,}200 - (-1{,}662) = 1{,}862\,В \qquad (19)$$

Дане значення ЕРС. спостерігається для гальванічних елементів з алюмінієвими електродами в кислих електролітах. Однак, як показано на рис. 2 у процесі взаємодії активованого алюмінію з водою pH 8 суміші, що утворюється, AlOOH + H_2O зсувається в область pH>7,0. Тому ЕРС мільйонної безлічі, що утворюється, гальванічних елементів буде більшим, ніж наведене в рівнянні (13). У цілому в нашому випадку при pH>7,0 ЕРС мільйонної множини, гальванічних елементів буде близька до наступного значення:

$$\Delta E = E^0_{Bi^{3+}/Bi^0} - E^0_{H_2AlO_3^-/Al^0} = 0{,}200 - (-2{,}330) = 2{,}530\ В \qquad (20)$$

Тому, гальванічні елементи виникають на поверхні ЕАР на основі алюмінію, що представляє собою наноструктуровану матрицю завжди покриту електропровідним шаром щільної суспензії, що безупинно видаляється з поверхні і миттєво відтворюється "природою експерименту" знову й знову. Тільки високою швидкістю корозійного розчинення у воді ЕАР Al* – Bi + Me_{ij}, де Me_{ij} – Mg-добавка, яка гомогенізує сплав, можна пояснити ультрависоку швидкість виділення водню, що досягаєV_{H_2} ==24 000 л $H_2/м^2 \cdot$хв, тобто за 60 сек. з поверхні в 1 $м^2$ виділяється 24 $м^3$ газоподібного водню, що відповідає 400 л $H_2/м^2$ сек. Отже, у нашому випадку перенос електронів у системі Al*/вода через границю поділу фаз відбувається миттєво.

В інших випадках швидкість корозійного розчинення металу у воді й у розплавах солей визначає об'ємна дифузія реагуючих компонентів з утворенням щільної плівки на границі поділу фаз, яка створює завади для переносу електронів. Ці фактори враховує модель окиснення металів К. Вагнера [11, 12]. Однак, при втраті ізотермічності, у зоні реакції окиснення в міру підвищення температури швидкість окиснення металу безупинно зростає й може на кілька порядків перевищувати швидкість, яка випливає з моделі К.Вагнера. Таке явище одержало назву катастрофічне окиснення металів (КОМ) [13-17]. Якщо тепло екзотермічної реакції окиснення металу, що виділяється, не встигає розсіюватися, то за умови достатньої швидкості підведення окиснювача-кисню або виникнення рідкої фази солей у процесі експерименту в системі може відбуватися запалювання окиснюваного металу [14–17]. У нашому випадку роль окиснювача виконує вода, яка має високу теплоємність і, як наслідок, властивістю швидкого тепловідводу, і тому запалення металу (ЕАР) відбутися не може. Однак слід зазначити, що надвисокі швидкості розчинення активованого алюмінію у воді, досягнуті нами [4], значно перевершують швидкості катастрофічного розчинення міді в розплавах оксидів при 800 °С, що спостерігаються в роботах [13–17].

Залежно від фізико-хімічних властивостей утворюваних окисно-відновних систем розрізняють дві стадії: швидку й надшвидку стадію окиснення металу. Причому, швидка стадія протікає по електрохімічному механізму [13]. Модель швидкої стадії катастрофічного окиснення металів характеризується високою швидкістю окиснення металу, що залежить від кількості виникаючої рідкої фази й описуваної параболічним тимчасовим законом окиснення металу відповідно до рівняння [16]

$$h^2 = [2D_{эф}\frac{C_0}{C_i}\cdot\frac{1}{1+\frac{G}{l}n}]t \qquad (21)$$

де $D_{эф}$ – коефіцієнт дифузії кисню; Ci – концентрація кисню; G – парціальна питома електропровідність іонів кисню; n – товщина рідкого шару за участю кисню. Автори [16] вважають, що катастрофічне окиснення металів по даній моделі найбільше ймовірно в тих системах метал-оксид, у яких утворюються термічно нестійкі змішані оксиди, які, на нашу думку, мають високу електропровідність. Тому надшвидка стадія обумовлена високою

швидкістю розчинення захисного оксидного шару, і відбувається вона по механізму флюсування [17].

По електрохімічному механізму протікає й корозійне розчинення алюмінію, активованого вісмутом.

У такий спосіб з наведених результатів і аналізу фізико-хімічних властивостей активованих алюмінію й магнію випливають наступні закономірності їх взаємодії з водою

$$2Al^* + H_2O \rightarrow \begin{cases} AlH, & k_1 \\ AlOH, & k_2 \end{cases} \quad (22)$$

$$AlH + H_2O \rightarrow AlOH + H_2, k_3 \quad (23)$$

$$AlOH + H_2O \rightarrow AlOOH + H_2, k_4 \quad (24)$$

$$Al^* + H \rightarrow AlH, k_5 \quad (25)$$

$$2Al^* + 4H_2O = 2AlOOH + 3H_2 + Q = 858{,}69 к58 \quad (26)$$

Враховуючи тиск 120 атм і області температур 473–598 K, при яких проводилися експерименти утворюваний по рівнянню (18) і (20) беміт AlOOH розкладається при температурі вище 573 K по реакції

$$2AlOOH \rightarrow Al_2O_3 + H_2O \quad (27)$$

Магній, активований вісмутом, також взаємодіє з водою з утворенням моногідридів MgH і моногідроксидів $Mg(OH)_2$ (4.1–4.3) із сумарною екзотермічною реакцією

$$2Mg^* + 4H_2O \rightarrow 2Mg(OH)_2 + 2H_2 + Q \quad (28)$$

де Q – тепловий екзотермічний ефект реакції (21)-(25), рівний 858,69 кДж. Термічні параметри ΔH^0_{298} для компонентів реакції (21) запозичені з довідників [5, 7]. Отримані дані свідчать, що реакція одержання водню із застосуванням ЕАР на основі активованих алюмінію й магнію з р-*металом* вісмутом є екзотермічною реакцією, що самопідтримується і протікає з надзвичайно високими швидкостями. Константа швидкості реакції взаємодії алюмінію активованого вісмутом у чотирьохкомпонентному сплаві Al-Zn-Sn-Bi при 325 єС склала k = 10,026 хв$^{-1}$. Енергія активації реакції виділення водню з води цим сплавом, виявилася рівною E*a* = 51,8 кДж/моль, що свідчить про кінетичний контроль швидкості реакції виділення водню з води вищенаведеним энергоакумулюючою речовиною. Визначальним фактором швидкості взаємодії алюмінію й магнію з водою є утворення наноструктурованих вісмутмістячих сплавів, наночастинки якого приводять до виникнення гальванічних елементів з високим значенням ЕРС.

Особливий інтерес представляє для фізико-хімії алюмінію мікроструктура й наноструктура бінарних, потрійних і багатокомпонентних сплавів алюмінію й магнію і їх реакційна здатність до води.

Внаслідок високої реакційної здатності електронегативних алюмінію й магнію, стандартні електродні потенціали яких для сумарної реакції взаємодії з водою зі зміщення pH~7,0-8,0 мають вигляд

$$2Al + 4H_2O = 2AlOOH + 3H_2 \qquad E^0_{Al} = -2{,}330 \text{ В} \quad (29)$$

$$2Mg + 4H_2O \rightarrow 2Mg(OH)_2 + 2H_2 \quad E^0_{Mg} = -2{,}690 \text{В} \quad (30)$$

електродні потенціали, що встановлюються, у процесі розчинення ЕАР близькі до вищенаведених [7]. На практиці в результаті розкладання води алюмінієм і магнієм відбувається підвищення лужності води й тому рівноважні електродні потенціали алюмінію й магнію можна розрахувати по рівняннях [1, 2, 6, 7]:

$$E_{pAl} = -2{,}330 + 0{,}0197 \lg a_{AlOOH} \quad (31)$$

$$E_{pMg} = -2{,}690 + 0{,}0295 \lg a_{Mg(OH)_2} \quad (32)$$

У досліджуваних системах з неактивованими алюмінієм і магнієм на їхній поверхні утворюються непроникні для молекул води пасиваційні шари, які блокують протікання корозійних процесів – спрацьовує принцип Пілінга–Бедворса. Для протікання оксред реакції витиснення водню з води металевими алюмінієм і магнієм їх активували за допомогою вісмуту, який утворює з алюмінієм системи розшарування. Для запобігання суцільності поверхневого шару оксидів і гідроксидів алюмінію й магнію і їх похідних до складу бінарного сплаву Al-Mg уводили 1,0-10,0 мас. % третього компонента р-*елемента* Bi, який має електропозитивний потенціал, як показано, рівний $E^0_{Bi} = 0{,}200$ В (відн. Н.В.Е.) [5]. Тому при одержанні нанорозмірних часток сплаву Al-Mg-Bi можна одержати, як відзначалося вище, безліч гальванічних елементів $Al \mid \Psi \mid Bi$, $Mg \mid \Psi \mid Bi$, що володіють високими значеннями ЕРС, рівними для нашого випадку $E_{Al\text{-}Bi} = 2{,}50$ і $E_{Mg\text{-}Bi} = 2{,}69$ В відповідно. Високі значення ЕРС наноструктурованих гальванічних елементів (Г.Е.) повинні були обумовити значну швидкість корозійного розчинення активованих вісмутом алюмінію й магнію, при температурах загартування від 1373 до 273÷278 K. Температури плавлення Al, Mg і Bi відповідно рівні 933,61; 922 і 544,52 K. Отже, різниця температур загартування (ДТ) або активації методом "термічного удару, що одне й теж, становить 1100–1105 K.

Поверхневий натяг розплавлених металів разом з іншим термодинамічними параметрами визначає як величину критичних нанорозмірних зародків, так і об'ємні розміри глобул, які можуть утворюватися у випадку двокомпонентної Al-Bi системи, трикомпонентних Al-Mg-Bi (рис 4.2), Al-Zn-Bi систем, чотирьохкомпонентних Al-Mg-Zn-Bi і Al-Zn-Sn-Bi систем і п'ятикомпонентної Al-Mg-Zn-Sn-Bi системи.

Діаграма стану Al-Bi вказує на евтектичне перетворення при 270 °C и монотектичне перетворення при 657 °C з просторовою областю незмішуваності $P_1 + P_2 = (Al) + (Bi)$, що простягається до критичної точки змішання при 1050 °C (1323 K). Встановлено, що добавка 1 ат. % Bi знижує поверхневий натяг алюмінію $\gamma al = 860 \pm 20$ мН/м на 450 мН/м, який описується рівнянням

$$\sigma_{Al-Bi} = 851 - 86{,}2 \ln(70{,}4 C_{Bi} + 1) \quad (33)$$

Енергію міжатомного зв'язку атомів металевого алюмінію й вісмуту можна розрахувати по рівнянню

$$E_{Me-Me} = \frac{2\Delta H_S}{j} \quad (34)$$

де ДHS – теплота сублімації металу [20]; J – координаційне число компонентів (Al або Bi) сплаву в кристалічній решітці металу.

Розрахунки показав, що $E_{Bi\text{-}Bi} = 33{,}053$ кДж/моль, а $E_{Al\text{-}Al} = 53{,}974$ кДж/моль, тобто енергія міжатомного зв'язку $E_{Al\text{-}Al}$ в 1,633 рази перевищує енергію зв'язку $E_{Bi\text{-}Bi}$ [12].

Останнє пояснює схильність бінарної системи Al-Bi до розшаровування. Тому при кристалізації сплавів Al-Bi одержували двофазний сплав, що складається із зародків кристалізації з критичним радіусом вісмуту [22]

$$r_{кр}^{Bi} = \frac{2 \cdot \sigma \Gamma_{E}^{Bi}}{\Delta H \Delta T} \qquad (35)$$

де σ – поверхневий натяг вісмуту в бінарній системі Al-Bi – температура плавлення Bi: ΔH – энтальпия утворення сплаву Al–Bi; ΔT – робоча температура в експерименті, рівна 1323 K. Розрахунки $r_{кр}^{Bi}$ та $r_{кр}^{Al}$ проводили по рівняннях

$$r_{кр}^{Bi} = \frac{2 \cdot 375 \cdot 544{,}52}{1500 \cdot 4{,}187(1323K)} = 0{,}0492 \text{ мкм} \qquad (36)$$

$$r_{кр}^{Al} = \frac{2(\sigma_{Al} - \sigma_{Bi}) \cdot 933{,}61}{1500 \cdot 4{,}187(1323K)} = 0{,}0901 \text{ мкм} \qquad (37)$$

рівно $r_{кр}^{Al}$ = 0,0901 мкм або 90,1 нм. При розрахунках $r_{кр}^{Al}$ використовувалася різниця поверхнях натягів yAl-yBi, оскільки вісмут при розчиненні в алюмінії знижує поверхневий натяг на 450 мН/м. У нашому випадку в $r_{кр}^{Bi}$, $r_{кр}^{Al}$ – критичний зародок алюмінію або вісмуту, що відповідає рівнянням (30) і (31), може входити безліч атомів з утворенням кластера. Мінімальний розмір кластера, що містить n* атомів Bi або Al у рівноважних умовах можна розрахувати по рівнянню

$$n_{Bi}^{*} = \frac{32\pi 2^{3} \nu^{2}}{3(k_{Б} T \ln S)^{3}} \qquad (38)$$

а критичний розмір кластера розраховується по рівнянню

$$r_{Bi}^{*} = \frac{2\sigma\nu}{k_{Б} T \ln S} \qquad (39)$$

де σ – поверхневий натяг, U – об'єм одного атома, $k_Б$ – постійна Больцмана, рівна $k_Б = R/NA$, R – газова константа; N_A – число Авогадро.

$$r_{Bi}^{*} = \frac{2\sigma \cdot \frac{4}{3}\pi R^{3}}{k_{Б} T \ln S} = 5{,}033 \text{ нм} \qquad (40)$$

В результаті аналізу фізико-хімічних властивостей компонентів сплавів (стандартних електродних потенціалів) і потенціалів нульового заряду, температур плавлення, типу діаграм стану – системи розшарування, системи з обмеженою розчинністю компонентів, евтектичні) на основі потрійних систем Al-Mg-Bi, Al-Zn-Bi, четвертних систем Al-Mg-Zn-Bi, Al-Zn-Sn-Bi і п'ятикомпонентної системи Al-Mg-Zn-Sn-Bs встановлені закономірності активації алюмінію й магнію шляхом введення до складу сплавів компонентів IIв, IVa, Va підгруп періодичної системи елементів Д.І.Менделєєва, які дозволяють прогнозувати одержання за певних умов плавки (температури одержання гомогенних сплавів при певних гідродинамічних умовах) сплавів, що виконують функцій енергоакумулюючих речовин, які володіють високою реакційною здатністю і витісняють водень із води з надзвичайно високими швидкостями, досягаючими об'ємів в 20,50–24,14 м^3 водню на хвилину з метра квадратного ЕАР.

Для одержання ЕАР з високою реакційною здатністю сплави кристалізували, спеціально розробленим методом "термічного удару", що дозволяє одержувати наноструктуровані відливки, наприклад, сплавів Al-Mg-Bi, Al-Mg-Zn-Bi і ін.

У розроблених сплавах, що містять алюміній, магній і ін. метали спостерігається інтенсивна взаємодія між магнієм і вісмутом, магнієм і алюмінієм. Магній з вісмутом утворюють плавиться сполуку з температурою плавлення 821 °C, що конгруентно, і з температурою перетворення з боку магнію 688 °C, а з боку вісмуту – відповідно 703 °C. Величина граничного коефіцієнта активності $\gamma_{Mg}^{\infty} = 7 \cdot 10^{-3}$ при 750 °C [26].

Ґрунтуючись на уявленнях про існування розчинних слабко дисоційованих інтерметалідах Васаі К. і Мукаі К. розглянули термодинамічні властивості системи Mg-Bi із залученням уявлення про стійкість у рідкій фазі асоціатів Mg_3Bi_2, Mg_2Bi і MgBi, константи дисоціації яких при 702 °C и 850 °C відповідно рівні: $1{,}42 \cdot 10^7$ и $5{,}02 \cdot 10^5$ (для Mg_3Bi2), $4{,}01 \cdot 10^3$ и $8{,}81 \cdot 10^2$ (Mg_2Bi) и $2{,}22 \cdot 10^2$ і $1{,}74 \cdot 10^2$ (для MgBi). Наведені дані свідчать, що дані асоціації проявляють властивості типових рідких напівпровідників. Наочно нанорозмірні структури ЕАР на основі Al-Mg-Bi наведені на рис. 4. Як видно в трикомпонентній системі Al-Mg-Bi поряд з наведеними асоціаціями Mg_3Bi_2, Mg_2Bi і MgBi інтерметалічні сполуки

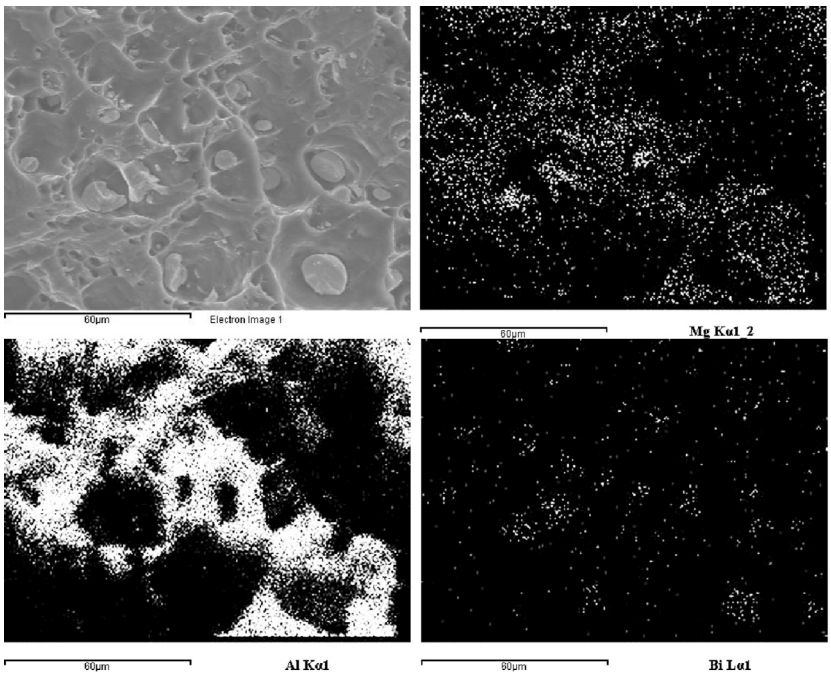


Рис. 4. ***Мікроструктура шліфа сплаву Al Mg Bi, що містить масову частку алюмінію 90 %, магнію 7 % і вісмуту 3 % у вторинних електронах та характеристичному випромінюванні алюмінію, магнію та вісмуту.***

між атомами алюмінію й атомами магнію утворюються тільки у твердому стані:

$$\beta - Al_3Mg_2\,,\ \gamma - Al_{12}Mg_{17}\,,\ \zeta - Al_{52}Mg_{48}\,,\ \varepsilon - Al_{30}Mg_{23}$$

Тому термодинамічні властивості системи Al-Mg характеризуються негативним відхиленням від законів ідеальних розчинів тільки при температурах нижчих, ніж температури ліквідусу систем Al-Mg, Al-Mg-Bi і інших. Отже, бінарні, трьох-, чотирьох- і п'ятикомпонентні системи, виготовлені методом термічного удару, що мають нанорозмірну структуру і представляють собою ту або іншу марку ЕАР, володіють заданими властивостями, що залежать в основному від бінарної системи Mg-Bi і Al-Mg і металів модифікаторів (Zn, Sn) і сприяє одержанню нанорозмірної структури. Наочно нанорозмірна структура ЕАР на основі Al-Mg-Bi, що містить масову частку алюмінію 90 ат. %, магнію 7 ат. % і вісмуту 3 ат. %, наведена на рис. 4.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Л.Л.Шрайер Коррозия. Справочник.– Металлургия.– с.198 – 632.

2. Синявский В.С., Вальков В.Д., Будов Г.М. Коррозия и защита алюминиевых сплавов. – М.: Металлургия, 1979. – с. 224

3. Рачев Х., Стефанова С. Справочник по коррозии. – М.: Мир, 1982. – с. 520

4. Козин Л.Ф., Волков С.В., Гончаренко С.Г., Ткач С.В., Данильцев Б.И. Кинетика и механизм коррозионного растворения в воде активированного висмутом алюминия // Укр. химич. журн. – 2009. Т. 75, № 11. С. 3-9.

5. Справочник по электрохимии. Под ред. А.М.Сухотина. – Л.: Химия, 1981. – с. 488.

6. Глесстон С. Введение в электрохимию – М.: Ил., 1951. – с. 668.

7. Козин Л.Ф., Волков С.В. Современная энергетика и экология. Проблемы и перспективы. Киев: Наукова думка, 2006. 774 стр.

8. Хейфец В.Л., Красиков Б.С., Ротинян А.Л. К вопросу о роли потенциала нулевого заряда в уравнениях электрохимической кинетики // Электрохимия, 1970. Т. 6, вып. 7. С. 916-924.

9. Фоменко В.С. Эмиссионные свойства материалов. Справочник. – Киев: Наукова думка, 1981. – 340 с.

10. Козин Л.Ф. Электроосаждение и растворение многовалентных металлов. – Киев: Наукова думка, 1989. – 464 с.

11. Лихачев А.П. // Руды и металлы. – 2002. – N 5. – с. 9-23.

12. Wagner C. Elementarvorgange bei der Bildung von Metalloxyd aus Metall und Sauerstoff Sowie bei Uerwandten Reaktionen. // Z.Angew. Chem. 1936. – 49, N 10. – S. 735-740.

13. Fontana M.G. // Ind. Eng. Chem. 1950.–Bd. 42.Corossion. N 1. (69A-70A).

14. Leslie W.C., Fontana M.G. // Trans. Am. Soc. Metals. – 1949. – V. 41. – P. 1213.

15. Зельдович Я.Б. Теория предела распространения тихого пламени // Ж. эксперим. и теорет. физики. – 1941. – Т. 11, вып. 1. – С. 159-169.

16. Белоусов В.В., Бокштейн Б.С. Модель быстрой стадии катастрофического окисления. // Защита металлов. – 1998. Т. 34, № 1. – С. 36-38.

17. Белоусов В.В. Кинетика и механизм катастрофического окисления меди // Защита металлов. 1994. Т. 30, № 6. С. 599-606.

ПОВЕРХНЕВА МОДИФІКАЦІЯ ЕЛЕКТРОДІВ ДЛЯ РЕГУЛЮВАННЯ ПЕРЕНАПРУГИ КАТОДНОГО ТА АНОДНОГО ПРОЦЕСІВ ПРИ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОМУ ЕЛЕКТРОЛІЗІ ВОДИ

Широке використання викопних вуглеводневих джерел енергії привело до забруднення навколишнього середовища і глобального потепління. Внаслідок інтенсивного видобутку запаси вуглеводнів постійно скорочуються, а методи видобутку ускладнюються. Вчені, які працюють в галузі енергетики, ведуть активні пошуки нових альтернативних і високоефективних джерел енергії, використання яких не погіршувало б екологію. Енергоємним та екологічно чистим енергоносієм є водень. В багатьох виробництвах він використовується також в якості сировини або реактиву. Тому протягом останніх десятиліть велика увага приділяється розробці нових і вдосконаленню існуючих способів одержання, зберігання і використання водню [1–4].

Електрохімічне розкладання води є давно застосовуваним і добре відпрацьованим методом одержання водню, який має ряд безсумнівних переваг перед іншими методами одержання водню. До таких переваг відносяться висока чистота одержуваного водню, простота і надійність технології і апаратури, доступність сировини (вода), екологічно нешкідливий побічний продукт (кисень) [5, 6]. Однак шляхом електролізу води у світі одержують лише біля 4 % водню [1, 3]. Широке застосування електрохімічного методу виробництва водню стримують суттєві затрати електроенергії на його здійснення, які складають біля 70 % вартості одержуваного водню [1].

Виробництво водню шляхом його електрохімічного відновлення з води здійснюють при низьких температурах (≤ 100 °С – електроліз водних розчинів КОН або NaOH), середніх (280–350 °С – електроліз гідратованого розплаву КОН) та високих температурах (900–1000 °С – електроліз водяної пари). В даний час для промислового виробництва водню у великих об'ємах найбільш перспективним з цих методів є низькотемпературний електроліз водних розчинів [7], однак для зниження енергозатрат на його проведення потрібні додаткові дослідження.

Кількість електроенергії, необхідної для проведення електролізу при певному струмі, визначається значенням напруги на клемах електролізера, яка включає в себе кілька складових згідно з наступним рівнянням:

$$U = E_a - E_к + I\cdot\Sigma R = E_т + |\eta_a| + |\eta_к| + I\cdot\Sigma R, \quad (1)$$

де Eа і Eк – потенціали відповідно анода та катода, I – величина струму, що протікає через електролізер, ΣR – сумарний омічний опір, Eт – теоретичне значення напруги розкладання води, η_a і $\eta_к$ – перенапруги відповідно анодного та катодного процесів [5, 7, 8]. Теоретичне значення напруги розкладання води за сумарною реакцією

$$H_2O \rightarrow H2 + 1/2O_2 \quad (2)$$

складає 1,229 В при 25 °С і тиску 1 атм. [1]. Омічні втрати в сучасних електролізерах зведені до мінімальних значень за рахунок вдосконалення їх конструкцій та використання провідників і контактних матеріалів, а також діафрагм і електролітів з низьким омічним опором. Однак в умовах реального електролізу водних розчинів величина U майже у два рази перевищують значення Eт. Очевидним шляхом зменшення напруги на клемах електролізера, а відповідно і затрат електричної енергії при електрохімічному одержанні водню електролізом водних розчинів є зниження перенапруг катодного та анодного процесів.

Згідно з рівнянням (2) катодне виділення водню супроводжується анодним виділенням кисню. Характерно, що на виділення водню витрачається лише 1/3 загальних витрат електроенергії, а 2/3 складають затрати на анодне виділення кисню [1], який, як правило, не використовується і викидається в атмосферу. Тому організація електролізу таким чином, щоб одночасно з катодним виділенням водню на анодах протікали процеси синтезу корисних, комерційно вигідних речовин та/або процеси з низьких значеннях анодної перенапруги дозволить окупити енергетичні та інші затрати на проведення електролізу. В якості процесів, альтернативних анодному виділенню кисню, можуть розглядатися процеси синтезу пероксидів, персульфатів, перборатів, перманганатів та інших пероксосполук, а також окислення спиртів, в тому числі, багатоатомних, та інші [1, 9–13].

Катодна та анодна перенапруги при електролізі води, а також вихід альтернативних анодних продуктів за струмом (Bc) в значній мірі залежать від природи використовуваних електродних матеріалів. В даній роботі представлені результати досліджень, направлених на розробку поверхнево модифікованих електродів з низькими значеннями $h_к$ і h_a та високими значеннями Bc і без вмісту дорогоцінних металів.

Закономірності катодного виділення водню та анодного виділення кисню з лужного розчину на сталевих та нікелевих електродах, термічно модифікованих оксидами ванадію, ніобію і танталу

Найнижчі значення перенапруги катодного виділення водню спостерігаються на платині, однак платина є коштовним металом і може бути рекомендована в якості катода тільки у виключних випадках. Серед доступних металів, які можна рекомендувати для виготовлення катодів водневих електролізерів, відносно низькі значення $\eta_к$ мають сталь та нікель [14].

Перенапруга анодного виділення кисню при електролізі водних розчинів складає значну частину загальної напруги на електролізері і суттєво впливає на затрати електроенергії при промисловому одержанні водню і кисню таким методом. Надійні значення $\eta_а$ відсутні, що обумовлене складністю процесу анодного утворення кисню, який практично завжди супроводжується побічними та вторинними реакціями. У звичайних дослідженнях неможливо реалізувати зворотній кисневий електрод і тому неможливий строгий розрахунок значення $\eta_а$ [15]. Існуючі в науковій літературі дані свідчать, що для проведення електролізу в лужних розчинах в якості металів для виготовлення анодів з відносно низькими значеннями hа можуть бути рекомендовані кобальт, нікель та залізо, тобто метали сімейства заліза [14].

Для зниження катодної та анодної перенапруг при одержанні водню електролізом лужного розчину випробувані різноманітні методи модифікування поверхні електродів (фізичні, хімічні, електрохімічні), направлені на створення більш розвиненої та поруватої поверхні, а також на надання поверхні каталітичної активності у відповідній електродній реакції. Давно запропонований в якості катода для виділення водню нікель Ренея [14]. В останні десятиліття запропоновані різноманітні дво- і багатокомпонентні одно- і багатошарові поверхневі каталізатори катодного виділення водню і анодного виділення кисню з лужних розчинів. Наприклад, для модифікації поверхні катодів перспективними є ренеєвські сплави (Ni-Al-Mo, Ni-Mo-Ti-Al, Ni-Mo-Zn, Ni-Mo-Si-Al-O) [16] та скелетні каталізатори на основі нікелю та його сплавів, одержані плазмовим напиленням [17]. Активними при анодному виділенні кисню з лужних розчинів є електрокаталізатори на основі нікель-кобальтових шпінелей та перовскітів, однак технологія їх нанесення складна, а стабільність покриттів часто недостатня [18]. Ефективним деполяризатором анодного процесу в лужних розчинах є композиційне нікелеве покриття, що містить незначні кількості паладію [16]. Очевидно, що оптимальним є одночасне створення високорозвиненої, мікро- та наноструктурованої поверхні електродів з високою каталітичною активністю.

В ряді робіт [19–23] встановлено, що каталітична активність різних електродів в реакції катодного виділення водню сильно зростає при наявності на поверхні електродів адсорбованого кисню, оксидів або гідроксидів. При катодній поляризації таких електродів в розчині електроліту може відбуватись відновлення поверхневих оксидів та гідроксидів, в результаті чого утворюється дуже розвинена поверхня продуктів відновлення з високою каталітичною активністю по відношенню до реакції виділення водню.

Анодне виділення кисню фактично завжди відбувається на електродах, поверхня яких складається з оксидів. При цьому, наприклад, оксиди нікелю, які знаходяться на поверхні нікелевого анода, діють як хороші каталізатори анодного виділення кисню з лужних розчинів [24]. В роботі [25] показано, що нікелеві аноди для виділення кисню з лужного розчину можна активувати шляхом осадження на них оксидів кобальту або заліза, а суміш цих двох оксидів ще більш активна, ніж окремі оксиди.

Авторами даної статті в якості деполяризаторів катодного виділення водню та анодного виділення кисню на сталевих та нікелевих електродах випробувані оксиди ванадію, ніобію і танталу, тобто оксиди металів Vb-підгрупи Періодичної системи елементів Д.І. Менделєєва. Позитивний вплив V_2O_5, розчиненого в розчині KOH, на протікання катодного виділення з нього водню на нікелевому електроді зареєстрований в роботі [23]. Показано, що нікель, який проявляє високу початкову каталітичну активність в реакції катодного виділення водню з лужного розчину, з часом значно деактивується, в результаті чого суттєво зростає значення $\eta_к$. Введення пентаоксиду ванадію в лужний розчин приводить до реактивації нікелевого катода і повернення hк майже до початкового значення.

Метод модифікування поверхні сталевих (12Х18Н10Т) та нікелевих електродів полягав в термічній обробці електродів за наявності на їх поверхні сполук вказаних металів. Для модифікування поверхні електродів оксидами ванадію використали метаванадат амонію, який після додання незначної кількості води наносили на поверхню електродів, висушували і витримували при 800°С протягом 1 години в природній атмосфері. Врахували те, що температура розкладання метаванадату амонію за реакцією

$$2NH_4VO_3 \rightarrow 2NH_3 + V_2O_5 + H_2O \qquad (3)$$

складає 136 °С, а температура плавлення V_2O_5 – 670–690 °С. При температурі більше 700 °С V_2O_5 починає випаровуватись з частковою дисоціацією за реакцією

$$2V_2O_5 \rightarrow 4VO_2 + O_2. \qquad (4)$$

Таким чином, обґрунтовано очікували, що за вказаних вище умов термічного модифікування оксиди ванадію взаємодіють з поверхнею сталі та нікелю. За даними рентгенофазового аналізу на поверхні сталевих електродів, модифікованій шляхом термолізу NH_4VO_3, знаходяться, в основному, сполуки типу $(CrFe)VO_4$ та $(FeV)_2O_5$, а після проведення на модифікованих електродах катодних та анодних поляризаційних вимірювань в розчині лугу основними сполуками на їх поверхні є $(CrFe)VO_4$ та Fe_2O_3.

В якості вихідної сполуки ніобію для термічної модифікації поверхні сталі та нікелю використали його пентахлорид, який при контакті з вологим повітрям та водою гідролізував до пентаоксиду ніобію за реакцією:

$$NbCl_5 + H_2O = Nb_2O_5 + HCl. \qquad (5)$$

Продукти гідролізу нанесли на підготовлені електроди, висушили, після чого витримали в муфельній печі протягом 4 годин при температурі 1100 °С. Температура плавлення Nb_2O_5 складає 1490÷1510 °С, і в даній роботі вона не була досягнута. На рентгенограмах модифікованих електродів як до, так і після поляризаційних вимірювань в розчині лугу не виявлені піки, які відповідали б будь-яким викристалізованим сполукам ніобію. Очевидно при вказаній температурі термічної обробки пентаоксид ніобію не утворює кристалічних сполук з поверхнею електродів. При цьому на поверхні нікелевих електродів утворився поверхневий шар, який розтріскався і осипався, тому дослідження електродних процесів на нікелевих електродах, термічно модифікованих пентаоксидом ніобію не проводилось.

Температура плавлення пентаоксиду танталу складає за різними даними 1800–1872 °С, що значно вище температури, яку ми могли застосувати в даній роботі. Тому для термічного модифікування поверхні сталі та нікелю танталом був запропонований інший метод, який полягав у відновленні танталу воднем з парів пентахлориду танталу на поверхні розпечених електродів при температурі більше 1000°С. За таких умов тантал відновлюється за реакцією:

$$TaCl_5 + 5/2H_2 \leftrightarrow Ta + 5HCl. \quad (6)$$

Заповнений сухим повітрям кварцовий реактор з підготовленими електродами та кварцовим човником з $TaCl_5$ поміщали в дещо більший горизонтальний кварцовий реактор, який знаходився в горизонтальній печі SNOL 0.2/1250 і був під'єднаний до генератора водню ГВЧ–6. Водень додатково осушували пропусканням через концентровану сірчану кислоту. Пентахлорид танталу плавиться при 216 °С і закипає при 231,4 °С. Після утворення парів TaCl5 подачу водню в реактор припиняли і витримували зразки в атмосфері парів $TaCl_5$ та водню при 1100 °С протягом однієї години. Охолодження здійснювали при пропусканні водню через реактор. На рентгенограмах одержаних електродів виявлені піки, які відповідають TaO та TaO_2, що свідчить про те, що на повітрі тантал покривається своїми оксидами.

На немодифікованих та на поверхнево модифікованих сталевих та нікелевих електродах були одержані поляризаційні криві катодного виділення водню та анодного виділення кисню з 30 % розчину KOH при кількох температурах в діапазоні від 25 до 70 °С. Поляризаційні потенціодинамічні (2 мВ/с) або гальванодинамічні (0,5 мА/с) вимірювання виконували циклічно і багаторазово (до 10 циклів підряд). Кожен цикл починався від стаціонарного потенціалу неполяризованого електрода або від нульового струму і включав поляризаційні криві прямого та зворотного ходу. Застосували потенціостат-гальваностат IPC-Pro M, з'єднаний з комп'ютером.

Було встановлено, що поверхня модифікованих електродів в процесі поляризаційних вимірювань значно змінюється, однак залишається сильно розвиненою та неоднорідною. Нанесені оксиди частково переходили в розчин електроліту. Тривалість поляризаційних вимірювань та стан поверхні модифікованих електродів суттєво впливали на перенапругу катодного і анодного процесів на них. Перенапруга значно зменшувалась при переході від першого до другого і третього циклів вимірювань, однак після п'ятого циклу поляризаційні залежності практично співпадали. Очевидно, після багаторазових поляризаційних вимірюваннях поверхня електродів стабілізувалась.

Для співставлення значень перенапруги катодного та анодного процесів в розчині лугу на різних електродах слід використовувати дані, одержані на стабілізованих електродах. На рис. 1 представлені залежності струму виділення водню від перенапруги за результатами десятих циклів поляризаційних вимірювань на сталевих та нікелевих електродах до та після описаного вище термічного модифікування їх поверхні.

Видно, що термічне модифікування поверхні сталевих електродів пентаоксидом ніобію привело до майже трьохкратного зменшення перенапруги катодного виділення водню Різниця в значеннях hк на немодифікованій сталі та на сталі, модифікованій Nb_2O_5, складає 426 мВ при густині струму 100 мА/см^2 і температурі 25 С. Поверхневе модифікування сталевих електродів оксидом ванадію, а також танталом та його оксидами не спричинило суттєвої зміни значень $\eta_к$.

Рис. 1*б* свідчить, що термічне модифікування поверхні нікелевих катодів оксидами ванадію та танталом і його оксидами привело до збільшення перенапруги виділення водню на них з лужного розчину. При цьому найбільшою була перенапруга виділення водню на нікелевому катоді, модифікованому оксидами ванадію.

Таким чином, термічне модифікування поверхні сталевих катодів пентаоксидом ніобію привело до значного зменшення перенапруги виділення на них водню з лужно-

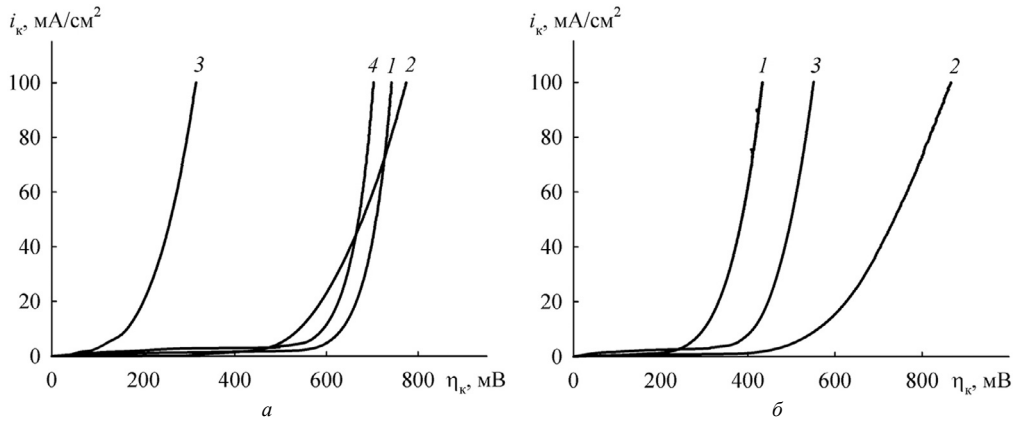


Рис. 1. Залежності густини струму виділення водню з 30 % розчину KOH (25 °С) від перенапруги на сталевих (а) та нікелевих (б) катодах до (1) та після термічного модифікування їх поверхні оксидами ванадію (2), ніобію (3) і танталом та його оксидами (4).

го розчину, тоді як випробувані методи термічного модифікування поверхні нікелевих катодів не викликали деполяризацію виділення водню. Співставлення залежностей густини струму виділення водню від перенапруги на сталі, поверхнево модифікованій пентаоксидом ніобію, і на немодифікованому нікелі свідчить, що на модифікованому сталевому електроді водень виділяється з меншою перенапругою, ніж на немодифікованому нікелевому електроді [26].

На рис. 2 приведені залежності густини струму виділення кисню з лужного розчину від перенапруги на немодифікованому сталевому аноді та на стабілізованих сталевих анодах, поверхнево модифікованих оксидами ванадію, пентаоксидом ніобію і танталом та його оксидами. Видно, що при тривалому електролізі найнижчою є перенапруга виділення кисню на аноді, модифікованому оксидами ванадію. Модифікування поверхні сталевого анода пентаоксидом ніобію також приводить до значної деполяризації виділення на ньому кисню. При густині струму виділення кисню 100 мА/см^2 і температурі 25°С η_a на немодифікованому сталевому аноді складає 1021 мВ, на електроді, модифікованому пента-оксидом ніобію 636 мВ, а на електроді, модифікованому оксидами ванадію, 508 мВ. Модифікування поверхні сталевого анода танталом та його оксидами приводить до суттєвого зростання перенапруги виділення на ньому кисню.

Порівняльні анодні поляризаційні вимірювання, виконані на немодифікованих нікелевих електродах і на нікелевих електродах, термічно модифікованих оксидами ванадію і танталом та його оксидами показали, що таке модифікування поверхні нікелевих анодів приводить до пасивації електродів, в результаті чого кисень виділяється на модифікованих анодах при дуже високих анодних потенціалах навіть після стабілізації поверхні електродів і при підвищених температурах. Дещо зменшується величина анодної перенапруги після попередньої катодної обробки модифікованих електродів в розчині лугу, однак перенапруга анодного виділення кисню на немодифікованих нікелевих електродах залишається суттєво нижчою,

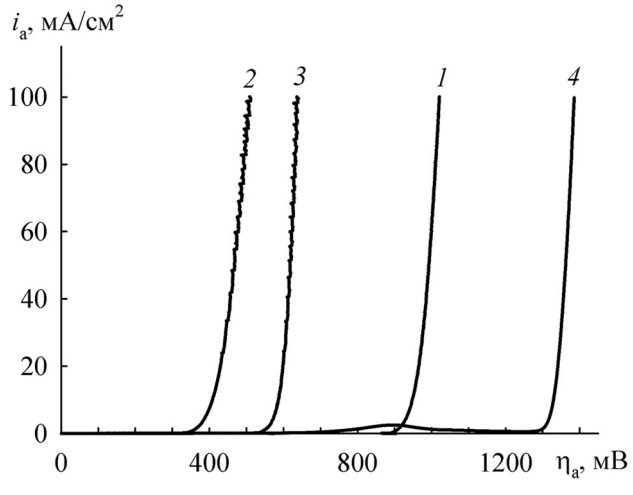


Рис. 2. Залежності густини струму виділення кисню з 30 % розчину КОН (25°С) від перенапруги на стабілізованих сталевих анодах:* 1 *– немодифікована сталь;* 2 *– сталь, модифікована оксидами ванадію;* 3 *– сталь, модифікована Nb_2O_5;* 4 *– сталь, модифікована Та та його оксидами.

ніж на модифікованих. Отже застосовані методи термічного модифікування нікелевих електродів виявились неефективними для деполяризації анодного виділення кисню при електролізі лужного розчину.

Закономірності катодного виділення водню та анодного виділення кисню з лужного розчину на сталевих та нікелевих електродах, електрохімічно модифікованих оксидами ванадію, ніобію і танталу

Електрохімічні методи модифікування поверхні електродів, наприклад, шляхом осадження тонких плівок катодних осадів характеризуються тим, що з їх допомогою можуть бути створені сильно розвинені поверхні електродів, які, як правило, мають високу електрокаталітичну активність [27]. В даній роботі для поверхневого модифікування сталевих (12Х18Н10Т) та нікелевих електродів запропоновано електрохімічно осаджувати на них тонкі нікелеві покриття з сульфатно-хлоридного електроліту, в якому створена суспензія подрібнених оксидів ванадію, ніобію або танталу. Передбачалось, що під час формування електрохімічного нікелевого осаду в нього будуть включатися частки оксидів, в результаті чого будуть одержані електроди, поверхнево модифіковані відповідними композиційними покриттями. Враховуючи те, що оксиди ванадію, ніобію і танталу в незначній кількості розчиняються в розчині електроліту, не можна виключити часткового катодного відновлення ванадію, ніобію і танталу і включення їх в катодні осади в результаті сплавоутворення з нікелем, що виділяється.

В якості базового нікелевого електроліту був використаний сульфатно-хлоридний електроліт наступного складу (г/л): $NiSO_4 \cdot 7H2O$ – 310, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ – 50, H_3BO_3 – 40, pH 3,5. Наявність в електроліті хлорид-іонів дозволяла запобігти анодній пасивації нікелевого анода, а борна кислота виконувала функцію буферуючого компонента. Нікель осаджували з такого електроліту при густині катодного струму 30 мА/см^2 і температурі 60 °С. Катодами були пластини зі сталі 12Х18Н10Т або нікелю.

Для осадження композиційних нікелевих покриттів в нікелевий електроліт добавили подрібнені порошки оксидів в кількості 5 г/л. Під час електролізу електроліт перемішували за допомогою магнітної мішалки, при цьому дисперсна фаза рівномірно розподілялась по об'єму електроліту. Випробували густини струму 20–200 мА/см^2 при тривалості електролізу 1–30 хв. і температурі електроліту 50–60 °С.

Дослідження морфології та складу поверхні одержаних електродів за допомогою скануючого електронного мікроскопа Jeol JCM-5000 (NeoScope) показали, що модифіковані електроди мали розвинену поверхню, морфологія якої залежала від густини струму і тривалості осадження покриття. Розміри окремих поверхневих утворень, виміряні при збільшенні у 10000–30000 разів, складали 0,15–2,5 мкм, однак поверхня таких утворень також була розвиненою. В процесі поляризаційних вимірювань морфологія поверхні електродів, як правило, значно змінювалась, однак залишалась сильно розвиненою та неоднорідною.

За даними рентгено-флуорисцентного аналізу, виконаного на спектрометрі ElvaX Light SDD, найбільший вміст легуючих елементів одержано в нікелевих покриттях, осаджених при густині струму 20–30 мА/см^2 і тривалості осадження 30 хвилин (CV = 1,25 %, C_{Nb} = 0,44 %, C_{Ta} = 2,642 %).

Порівняльні дослідження закономірностей катодного виділення водню та анодного виділення кисню з 30 % розчину KOH (25–75 °C) на електродах, поверхнево модифікованих композиційними нікелевими покриттями та нікелевим покриттям без включень, виконали за допомогою методу повільних поляризаційних кривих із застосуванням потенціостата-гальваностата IPC-Pro M. Для досягнення збіжності послідовно одержаних поляризаційних кривих виконували по десять циклічних вимірювань підряд.

На рис. 3 приведені катодні та анодні поляризаційні криві, одержані на сталевих електродах, електрохімічно покритих нікелем з електроліту, що містив оксиди V, Nb або Ta. Видно, що виділення водню на електродах, покритих нікелем з включеннями оксидів, відбувалось при менш негативних, а виділення кисню при менш позитивних потенціалах, ніж на електродах, покритих нікелем із електроліту без добавок оксидів.

Найбільший деполяризуючий ефект на виділення водню (ΔE = 170 мВ при 100 мА/см^2 і 25 °C) досягнуто на електродах, поверхнево модифікованих ванадійвмісним нікелевим покриттям. Анодне виділення кисню при найменшій поляризації відбувалось на електродах, модифікованих танталвмісним нікелевим покриттям. Різниця в потенціалах виділення кисню на електродах з таким покриттям і на електродах, покритих нікелем без включень, склала 98 мВ при 100 мА/см^2 і 25 °C.

Матеріал електродної основи може впливати на властивості електролітичних покриттів, особливо при невеликій товщині покриття. Були співставлені поляризаційні криві виділення водню з лужного розчину на сталевому та нікелевому електродах, покритих електролітичним нікелем з електроліту, що містив дисперсну фазу пентаоксиду ніобію. Встановлено, що на нікелевому катоді, поверхнево модифікованому даним покриттям, виділення водню відбувалось при менш негативних потенціалах, ніж на сталевому електроді з таким же покриттям, однак різниця в потенціалах виділення водню була невелика і, наприклад, при густині струму 80 мА/см^2 складала лише 30 мВ.

Щоб вияснити, чи впливає матеріал електродної основи на закономірності анодного виділення кисню на підготовлених поверхнево модифікованих електродах, були співставлені анодні поляризаційні криві, одержані на сталевому та нікелевому електродах, покритих нікелем з включеннями пентаоксиду ніобію. Виявилось, що виділення кисню на нікелевих поверхнево модифікованих електродах відбувається при більш позитивних потенціалах, ніж на аналогічним чином модифікованих сталевих електродах. Різниця в потенціалах виділення кисню на таких електродах складає 119 мВ при густині струму 70 мА/см^2 і температурі електроліту 55 °C.

Таким чином, модифікування поверхні сталевих електродів тонкими електролітичними покриттями нікелю з включеннями оксидів V, Nb або Ta дає можливість значно підвищити каталітичну активність цих електродів при одержанні водню та кисню з води електролізом лужного розчину. Заміна сталевої електродної основи на нікелеву не приводить до суттєвої зміни потенціалів виділення водню, тоді як в реакції анодного виділення кисню сталеві модифіковані електроди є більш активними, ніж нікелеві електроди, модифіковані аналогічним покриттям [28, 29].

Закономірності анодного синтезу пероксидисірчаної кислоти та персульфатів як процесів альтернативних анодному виділенню кисню при одержанні водню з води електролізом

В даному підрозділі представлені результати досліджень, направлених на розробку процесів анодного синтезу пероксодисірчаної кислоти та персульфатів, які могли б здійснюватись одночасно з катодним виділенням водню. Одержання при катодному виділенні водню з води корис-

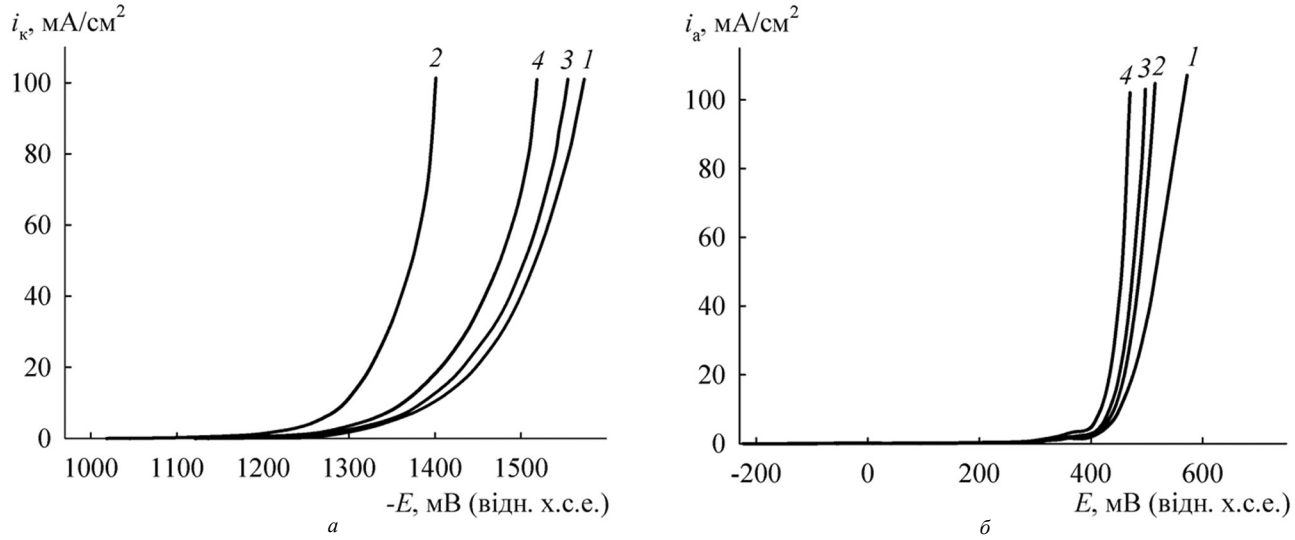


Рис. 3. ***Потенціодинамічні катодні (а) та анодні (б) поляризаційні криві, одержані в 30 % розчині KOH (25 С) на сталевих електродах, поверхнево модифікованих:*** **1 –** ***Ni*****, 2 –** ***Ni + V_2O_5*****, 3 –** ***Ni + Nb_2O_5*****, 4 –** ***Ni + Ta_2O_5*****.**

них, комерційно перспективних анодних продуктів дозволить значно підвищити рентабельність та економічну ефективність даного методу одержання водню.

Для стабільного синтезу пероксодисірчаної кислоти та персульфатів з достатньо високим виходом за струмом потрібні аноди, що мають певний набір властивостей. Окрім високої корозійної та механічної стійкості такі аноди повинні мати високу перенапругу виділення кисню та низьку міцність зв'язку адсорбованих радикалів $HSO_{4адс}$ з електродною поверхнею [30]. В найбільшій мірі цим вимогам відповідає платина, однак вона не може широко застосовуватись із-за високої ціни на неї. Інші метали сімейства платини (Ir, Rh) також корозійно стійкі, і, як показано в роботах [31], закономірності анодного синтезу надсірчаної кислоти на всіх платинових металах подібні.

Серед інших електродів, які випробувані в якості анодів при електрохімічному синтезі персульфатів та надсірчаної кислоти слід відзначити електроди типу ОРТА (Ti/RuO_2, $Ti/RuO_2 \times TiO_2$, Ti/IrO_2) [32], свинцеві електроди, покриті диоксидом свинцю [33 34], титанові електроди з комбінованим оксидним свинцево-титановим покриттям (Ti/PbO2ЧTiO2) [35] та електроди із скловуглецю [36]. Однак, найбільш надійними і високоефективними вважаються платинові аноди. Конструкційним рішенням платинових анодів, яке знайшло практичне застосування стали аноди у вигляді виготовленого з титану трубчатого холодильника, обгорнутого платиновою фольгою [30, 37] Слід зауважити, що в умовах анодного синтезу $H_2S_2O_8$ та персульфатів навіть платина зношується [35, 38], що підвищує ціну продукту електролізу.

Нами були виготовлені титанові електроди з родієвим покриттям і виконані порівняльні дослідження закономірностей анодних процесів в сірчанокислих розчинах на таких електродах і на родієвому та платиновому електродах. Для модифікування поверхні пластинчатих титанових (Вт1-0) електродів застосували сірчанокислий електроліт родіювання з вмістом родію 5 г/л (pH 1.1). Підготовка титанових електродів включала механічну поліровку робочої поверхні, обезжирювання в етиловому спирті і травлення в суміші азотної (50 % об.) і фтористоводневої (25 % об.) кислот протягом 2–3 хв. за кімнатної температури. Родієве покриття потрібної якості на титанових електродах утворювалось на протязі 20 хвилин при густині струму осадження 3 А/дм^2 і температурі електроліту 20 °С. За таких умов виходи родію за струмом знаходились в діапазоні від 20 до 30 %.

Дослідження морфології модифікованих поверхонь електродів за допомогою скануючого електронного мікроскопа Jeol JCM-5000 (NeoScope) показали, що розміри окремих поверхневих родієвих утворень, помітних при збільшенні в 10000 разів, складали 0,83–1,6 мкм, причому поверхня таких утворень також була розвиненою, що свідчить про мікро- і наноструктурованість поверхні родієвого покриття.

Для порівняльного вивчення кінетики анодного процесу на підготовлених титанових електродах з родієвим покриттям та на платинових і родієвих електродах у 20 %-му розчині H_2SO_4 виконали поляризаційні вимірювання на таких електродах при кількох температурах розчину за допомогою потенціостата-гальваностата IPC-Pro M.

На рис. 4 співсталені експериментальні залежності густини анодного струму від перенапруги, одержані на досліджених електродах при температурі сірчанокислого розчину 55 °С. В представленому діапазоні густин струму на електродах відбувається лише анодне виділення кисню за реакцією

$$H_2O = 1/2O_2 + 2H^+ + 2e. \qquad (7)$$

Видно, що перенапруга виділення кисню на титані, поверхнево модифікованому родієм, при густині струму 100 мА/см^2 і температурі електроліту 55 °С на 597 мВ більша, ніж на гладкому родії, та на 849 мВ більша, ніж на платині. Для синтезу пероксодисірчаної кислоти та персульфатів з високими виходами за струмом необхідні електроди, що мають високу перенапругу виділення кисню. В цьому відношенні підготовлені нами титанові електроди з родієвим покриттям вигідно відрізняються від гладких платинових та родієвих електродів.

Для оптимізації процесу анодного синтезу персульфатів із застосуванням досліджених електродів вивчали вплив умов електролізу на вихід персульфату за струмом. Встановили, що максимальний вихід персульфату амонію за струмом на родієвому пластинчатому електроді в підкисленому розчині $(NH_4)_2SO_4$ з добавкою роданіду амонію при температурі розчину 20 °С і тривалості електролізу 1 год досягає 87 % при густині струму 0,64 А/см^2 [39]. Отже, проведення електролізу вказаного розчину дає можливість одержувати персульфат амонію на родієвому електроді з високим виходом за струмом.

Наявність добавки роданіду амонію в електроліті дуже важлива для анодного синтезу персульфату з високим виходом за струмом. При відсутності NH_4SCN в підкисленому розчині сульфату амонію вихід персульфату амонію за струмом навіть на платиновому аноді при густині струму 0,64 А/см^2 не досягає такого ж високо значення, як на родієвому електроді в розчині з добавкою роданіду. Ймовірно, аніони роданіду адсорбуються на поверхні електрода і сприяють швидшій десорбції радикалів $HSO_{4адс}$.

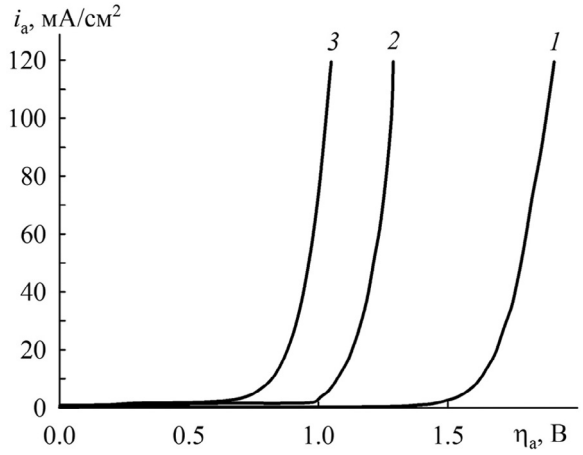


Рис. 4. Анодні поляризаційні криві, одержані в 20 %-му розчині H_2SO_4 на титановому електроді з родієвим покриттям (1) та на родієвому (2) і платиновому (3) електродах при температурі 55 °С.

На значення виходу персульфату за струмом значною мірою впливає також тривалість електролізу. Було встановлено, що на титановому аноді з родієвим покриттям в розчині $(NH_4)_2SO_4$ (300 г/л) + H_2SO_4 (20 г/л) + NH_4SCN (0,25 г/л) при температурі розчину 20 °С і густині струму 0,3 А/см^2 вихід персульфату амонію за струмом знижується до 20 % при тривалості електролізу 60 хв. Суттєве зниження виходу персульфату за струмом при тривалому електролізі обумовлене, очевидно, протіканням побічних та супутніх реакцій, які прискорюються при накопиченні персульфату в розчині електроліту. Для зменшення розкладання одержаного персульфату рекомендовано застосовувати каскадне розташування кількох електролізерів.

Таким чином, вихід персульфату амонію за струмом при електролізі підкисленого розчину сульфату амонію залежить не тільки від матеріалу електрода, але й від густини струму, наявності в електроліті добавки поверхневоактивного роданіду амонію та тривалості електролізу. Використання титанових електродів з родієвим покриттям дозволяє анодно синтезувати персульфат амонію з високим виходом за струмом при дотриманні оптимальних умов електролізу. Такі аноди вигідно відрізняються від гладких родієвих електродів тим, що їх вартість набагато нижча. Здійснення анодного синтезу персульфатів в якості процесу, супутнього катодному виділенню водню, дасть можливість значно здешевити одержуваний водень.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. *Козин Л.Ф., Волков С.В. Современная энергетика и экология: проблемы и перспективы. – Киев: Наукова думка, 2006. – 775 с.*

2. *Козин Л.Ф., Волков С.В. Водородная энергетика и экология. – Киев, 2002. – 336 с.*

3. *Тарасов Б.П., Лотоцкий М.В. Водородная энергетика: прошлое, настоящее, виды на будущее // Рос. хим. журн. – 2006. – **50**, № 6. – С. 5-18.*

4. *Фундаментальні проблеми водневої енергетики / Під ред. В.Д. Походенка, В.В. Скорохода, Ю.М. Солоніна. – Київ, 2010. – 495 с.*

5. *Якименко Л.М., Модылевская И.Д., Ткачек З.А. Электролиз воды. – М.: Химия, 1970. – 264 с.*

6. *Якименко Л.М. Получение водорода, кислорода, хлора и щелочей. – М.: Химия, 1981. – 280 с.*

7. *Zeng K., Zhang D. Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications // Progress in Energy and Combustion Science. – 2010. – **36**, No 3. – P. 307-326.*

8. *Wang M., Wang Z., Gong X., Guo Z. The intensification technologies to water electrolysis for hydrogen production – A review // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2014. – **29**. – P. 573-588.*

9. *Sasikumar G., Muthumeenal A., Pethaiah S.S., Nachiappan N., Balaji R. Aqueous methanol electrolysis using proton conducting membrane for hydrogen production // Int. J. Hydrogen Energy. – 2008. – **33**, No 21. – P. 5905-5910.*

10. *Caravaca A., Sapountzi F.M., de Lucas-Consuegra A., Molina-Mora C., Dorado F., Valverde J.L. Electrochemical reforming of ethanol-water solutions for pure H2 production in a PEM electrolysis cell // Int. J. Hydrogen Energy. – 2012. – **37**, No 12. – P. 9504-9513.*

11. *Marshall A.T., Haverkamp R.G. Production of hydrogen by the electrochemical reforming of glycerol-water solutions in a PEM electrolysis cell // Int. J. Hydrogen Energy. – 2008. – **33**, No 17. – P. 4649-4654.*

12. *Kongjao S., Damronglerd S., Hunsom M. Electrochemical reforming of an acidic aqueous glycerol solution on Pt electrodes // J. Appl. Electrochemistry. – 2011. – **41**, No 2. – P.215-222.*

13. *Wang W., Vohs J.M., Gorte R.J. Hydrogen production via CH4 and CO assisted steam electrolysis // Topics in Catalysis. – 2007. – **46**, No 3/4. – P. 380-385.*

14. *Якименко Л.М. Электродные материалы в прикладной электрохимии. – М.: Химия, 1977. – 264 с.*

15. *Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. – М.: Высшая школа, 1984. – 519 с.*

16. *Кулешов Н.В., Коровин Н.В., Терентьев А.А., Рыжиков А.В. Отечественные электролизеры – необходимая составляющая водородной энергетики в России // 1-й Международный симпозиум по водородной энергетике, 1-2 ноября 2005 г., МЭИ. – М., 2005. – С. 156-163.*

17. *Крюков Ю.И., Луковцев В.П., Петренко Е.М. Разработка научных основ технологий активации электродов для электролиза воды // Вестник МИТХТ. – 2010. – **5**, № 1. – С. 47-50.*

18. *Кулешов В. Н., Терентьев А. А., Аврущенко А.Е. Развитие щелочного электролиза в России // Интернетресурс http://www.newchemistry.ru/letter.php?n_id=1331&cat_id=&sword=Кулешов.*

19. *Коровин Н.В. Некоторые направления развития электролиза воды. I. Энергозатраты. Активирование электродов // Журн. общей химии. – 1992. – **62**, № 8. – С. 1688-1696.*

20. *Nidola A. Water electrolysis in alkaline solutions. New electrode materials // Int. J. Hydrogen Energy. – 1984. – **9**. No 5. – P. 367-375.*

21. *Maximovitch S., Durand R. Role of nickel oxidation in the electrocatalytic properties of nickel electrodes versus hydrogen reactions in KOH solutions // J. Electroanalyt. Chem. – 1983. – **149**, No 1-2. – P. 273-277.*

22. *Коровин Н.В., Козлова Н.И., Куменко М.В. Влияние анодной обработки на электрокаталитическую активность никелевого поверхностного скелетного катализатора в реакции катодного выделения водорода // Электрохимия. – 1985. – **21**, № 3. – С. 383-387.*

23. *Abouatallah R.M., Kirk D.W., Thorpe S.J., Graydon J.W. Reactivation of nickel cathodes by dissolved vanadium species during hydrogen evolution in alkaline media // Electrochim. Acta. – 2001. – **47**, No 4. – P. 613-621.*

24. *Cappadonia M., Divisek J., Heyden Th., Stimming U. Oxygen evolution at nickel anodes in concentrated alkaline solution // Electrochim. Acta. – 1994. – **39**, No 11/12. – P. 1559-1564.*

25. *Schmidt T., Wendt H. Electrocatalysis of cathodic hydrogen and anodic oxygen evolution in alkaline water electrolysis by* in situ *activation procedures // Electrochim. Acta. – 1994. – **39**, No 11/12. – P. 1763-1767.*

26. *Куцій А.В., Машкова Н.В., Манілевич Ф.Д., Козін Л.Х. Закономірності виділення водню на сталевих катодах, поверхнево модифікованих пентаоксидом ніобію, при електролізі лужного розчину // Укр. хім. журн. – 2013. – **79**, № 3. – С. 45-50.*

27. *Манилевич Ф.Д., Куцый А.В., Козин Л.Ф. Закономерности выделения водорода на катодах, модифицированных сплавом Mo-Co // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2010. – **46**, № 5. – С. 454-460.*

28. *Манилевич Ф.Д., Козин Л.Ф., Машкова Н.В., Куцый А.В. Закономерности выделения водорода на композиционных электролитических никелевых покрытиях, содержащих пентаоксид ванадия, ниобия или тантала // Ученые записки Таврического национального университета им. В.И.Вернадского. Серия "Биология, химия". – 2013. – **26 (65)**, № 4. – С. 298-306.*

29. *Manilevich F.D., Kozin L.F., Mashkova N.V., Kutsyi A.V. Regularities of hydrogen evolution on steel cathodes covered with galvanic nickel coatings containing vanadium-pentoxide inclusions // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. – 2014. – **50**, No. 2. – P. 178-182.*

30. *Якименко Л.М., Серышев Г.А. Электрохимический синтез неорганических соединений. – М.: Химия, 1984. – 160 с.*

31. *Поспелова Н.В., Раков А.А., Веселовский В.И. Изучение состояния поверхности платинового и родиевого электродов в серной кислоте при высоких анодных потенциалах методом радиоактивных индикаторов // Электрохимия. – 1969. – **5**, № 11. – С. 1318-1320.*

32. *Fukuda K., Iwakura C., Tamura H. Anodic processes on a titanium-supported ruthenium dioxide electrode at high potentials in a mixture of sulfuric acid and ammonium sulfate // Electrochim. Acta. – 1978. – **23**, No 7. – P. 613-618.*

33. *Разина Н.Ф. Электродные процессы на свинцовом аноде и его коррозия при электролизе сернокислых растворов // Труды 4-го совещания по электрохимии. – М.: Изд-во АН СССР, 1959. – С. 729-734.*

34. *Danilov F.I., Velichenko A.B., Nishcheryakova L.N. Electrocatalytic processes on Pb/PbO2 electrodes at high anodic potential // Electrochim. Acta. – 1994. – **39**, No 11/12. – P. 1603-1605.*

35. *Тульский Г.Г., Байрачный В.Б., Муратова Е.Н., Смирнов А.А. Кинетика совмещенных процессов на анодах с комбинированным оксидно-металлическим покрытием в растворах сульфатной кислоты // Укр. хим. журн. – 2011. – **77**, № 7. – С. 38-41.*

36. *Потапова Г.Ф., Шестакова О.В., Сорокин А.И., Асатуров С.А. Электросинтез персульфата аммония на аноде из стеклоуглерода // Электрохимия. – 1995. – **31**, № 5. – С. 522-525.*

37. *Марков С.С., Серышев Г.А., Гамзаева Н.А, Сухотина Л.П., Фомичев В.Г. Электросинтез надсерной кислоты в электролизерах с охлаждаемыми титано-платиновыми анодами // Журн. прикл. химии. – 1976. – **49**, № 7. – С. 1632-1633.*

38. *Фиошин М.Я., Смирнова М.Г. Электросинтез окислителей и восстановителей. – Л.: Химия, 1981, – 212 с.*

39. *Куцій А.В., Манілевич Ф.Д., Козін Л.Х. Порівняльні дослідження анодних процесів на титанових електродах з родієвим покриттям, родієвих і платинових електродах у сірчанокислих розчинах // Укр. хим. журн. – 2015. – **81**, № 4. – С. 103-109.*

ПЕРСПЕКТИВИ СТВОРЕННЯ ПРОМИСЛОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ СИНТЕЗУ БІОВОДНЮ ПРИ МІКРОБНОМУ ЗБРОДЖУВАННІ БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ ХАРЧОВИХ ВІДХОДІВ

Вступ

Отримання біоводню з багатокомпонентних харчових відходів шляхом темнової ферментації вважається одним з найбільш перспективних напрямків, оскільки вирішує одночасно кілька проблем [1]. До них відносяться отримання екологічно чистого поновлюваного енергоносія – H_2, вирішення проблеми накопичення екологічно небезпечних харчових відходів, зниження емісії вуглекислого газу.

Харчові відходи постійно утворюються у великих обсягах в кожній країні в незалежності від кліматичних факторів та економічних умов. Використання харчових відходів для отримання водню виглядає економічно вигідним, тому що вони є універсальною, доступною і дешевою сировиною. Також харчові відходи – це субстрат, багатий доступними для біологічної деструкції вуглеводами [1], що передбачає більш високу швидкість синтезу водню в порівнянні з лігнін-целюлозною сировиною. Використання водень-синтезуючих гетеротрофних мікроорганізмів, які здійснюють темнову ферментацію (бродіння), також вважається перспективним для промислового застосування [2]. Гетеротрофні мікроорганізми у порівнянні з фоторофними менш вибагливі до умов культивування і забезпечують більш високу швидкість синтезу водню за рахунок руйнування органічного субстрату [3].

Незважаючи на всі вище перераховані переваги, досі не розроблений економічно вигідниий процес отримання водню з харчових відходів. У першу чергу це пов'язано з особливостями процесу темнової ферментації і підходу до його використання.

Темнова ферментація характеризується високою швидкістю розвитку H_2-синтезуючих мікроорганізмів, проте – низьким виходом водню (в середньому близько 25%) [4]. Загальновідомо, що максимальний вихід водню при зброджуванні органічного субстрату становить 4 молі H_2 з 1 моля глюкози. Рентабельними вважаються значення, близькі до теоретичного максимуму. При використанні харчових відходів як субстрату, вихід водню становить 0,7–2,3 молю H_2 / моль глюкози, що не є достатньо рентабельним для створення промислового процесу [5, 6].

Тому в останнє десятиріччя основні зусилля зосереджені на підвищенні виходу енергоносіїв (водню та метану) при деструкції органічних відходів, в тому числі харчових. До них відносяться пошук нових високоефективних штамів [7], генетичні модифікації [8], активація метаболічних шляхів синтезу H_2 або блокування побічних метаболічних гілок [6], коферментація різноманітних відходів [9, 10], а також розробка двох-стадійних способів утилізації відходів гетеротрофними H_2 – синтезуючими мікроорганізмами на першій стадії та метаногеннми [11] або аноксигенними фототрфними мікроорганізмами на другій стадії [12].

Також на теперішній час процес отримання біоводню з харчових відходів розглядається в основному з позицій альтернативної енергетики, і його основним завданням є забезпечення високої швидкості отримання великих обсягів водню.

Але в разі використання харчових відходів, як субстрату, для отримання H_2, цей процес також необхідно розглядати з точки зору переробки відходів і можливості створення доступного промислового процесу. Використання такого підходу дозволяє сформулювати і продемонструвати додаткову цінність темнової ферментації харчових відходів і використовувати процес як в альтернативній енергетиці, так і сфері утилізації відходів.

Тому метою даної роботи є розробка процесу темнової ферментації, який не тільки забезпечить високий вихід водню, але й ефективну деструкцію відходів. Завдання: визначити основні вимоги до процесу водневого бродіння з урахуванням необхідності утилізації харчових відходів, на підставі проведеного аналізу розробити і протестувати метод деструкції багатокомпонентних харчових відходів з отриманням біоводню.

Аналіз та інтерпретація показників ефективності водневого бродіння

При розробленні процесів темнової ферментації органічних субстратів враховують ряд інженерно-технологічних параметрів, які визначають ефективність синтезу водню. До них відносяться ступінь завантаження субстратом (organic loading rate), час гідравлічного утримання (hydraulic retention time) і рівень конверсії субстрату (total/volatile solids conversion). Створення оптимальних умов культивування для чистих культур і мікробних угруповань підвищує швидкість синтезу біоводню і збільшує його вміст (%) у складі газової фази [13]. У той же час, ці параметри суттєво впливають процес руйнування відходів. Ґрунтуючись на цих показниках, необхідно розробити додаткові, як для оцінки деструкції відходів, так і для оптимальної технічної реалізації водневого бродіння.

Ступінь завантаження субстратом – похідний показник від концентрації органічних речовин у середовищі, оцінюється як хімічне споживання O_2 на кг субстрату на одиницю об'єму в одиницю часу. Для різних бактеріальних інокулятів і видів реакторів, оптимальний ступінь завантаження субстратом підбирається індивідуально. Значення, які є нижче оптимальних, забезпечують низьку швидкість синтезу H_2, вище оптимальних – інгібування мікробної активності. Показано, що підбір оптимального значення цього показника може збільшити в 2–3 рази швидкість синтезу H_2. Так, при зброджуванні клостридіальним мікробним угрупованням багатокомпонентних кулінарних відходів, збільшення ступеню завантаження субстрату з 70,2 до 125,4 ХПК-кг/м^3/добу призводило до підвищення швидкості синтезу з 3,4 до 10,7 л H_2 /л/добу [14].

Якщо розглядати даний показник з позиції ефективності деструкції відходів, то ступінь завантаження субстратом визначає швидкість деструкції відходів. Тобто, за аналогією з показником швидкості синтезу H_2, чим більше відходів можливо утилізувати в одиницю часу, тим вище швидкість їх деструкції. Ступінь завантаження субстратом визначається співвідношенням водної фази і органічних речовин. З технічної точки зору реалізації процесу, більша кількість відходів у меншому обсязі води є вигідним, оскільки дозволяє зменшити обсяг реактора і витрати води. Інтегральний показник ступеню завантаження субстратом не дає уявлення про швидкість руйнування відходів і співвідношення водної та твердої фази. Тому для комплексної оцінки процесів деструкції відходів пропонується ввести додаткові показники.

Час гідравлічного утримання – показник, який використовується при безперервному культивуванні і визначає тривалість знаходження субстрату в реакторі. Підбір оптимального значення цього показника допомагає вирішити одночасно кілька завдань. Постійне внесення нових порцій субстрату дозволяє підтримувати максимальну метаболічну активність мікроорганізмів, уникнути їх інгібування продуктами деструкції та метаболічного зсуву в бік синтезу етанолу [15] і розвитку видів, які споживають H_2 у разі використання природного мікробного угруповання [16]. Оптимальне значення цього показника також специфічне для різних субстратів і мікроорганізмів. При цьому короткочасне утримання в порівнянні з тривалим, забезпечує більш високу швидкість синтезу H_2 [15]. У той же час, короткочасне утримання субстрату призводить до низького рівня його конверсії, що призводить до неповної деструкції відходів.

Ефективність гідравлічного утримання, як і ступеню завантаження субстратом, також оцінюється за показниками виходу H_2, і не характеризує деструкцію субстрату. У зв'язку з цим пропонується ввести показник тривалості деструкції Т (доби) – часу, за який відбувається максимальне руйнування відходів.

Рівень конверсії субстрату – показник, який відображає метаболічну активність H_2-синтезуючих мікроорганізмів і враховує трансформацію органічних речовин (в першу чергу вуглеводів) в низькомолекулярні органічні кислоти; виражається у відсотках як відношення кінцевого вмісту вуглеводів в субстраті після ферментації до їх початкового вмісту.

Такий спосіб розрахунку конверсії субстрату обраний з тієї причини, що H_2 утворюється саме при зброджуванні вуглеводів до органічних кислот (ацетатним, бутиратним, піруватним, лактатним і етанольним шляхами [6]). Тому, чим вище рівень конверсії вуглеводів, тим вище показники виходу H_2 [17].

Харчові відходи – це суміш твердих часток і рідини, що містять розчинні і нерозчинні органічні речовини (целюлозу, крохмаль, цукри, білки, органічні кислоти). Тому поточного показника конверсії субстрату недостатньо для характеристики деструкції відходів.

На даний момент вважається, що отримання водню за допомогою темнової ферментації має істотний недолік. Це велика кількість вторинних відходів – розчинених в культуральній рідині органічних кислот, кетонів, альдегідів, спиртів [4]. З позиції утилізації відходів, суміш низькомолекулярних кислот і спиртів – це субстрати, які легко піддаються біологічної деструкції як в аеротенках, так і метантенках. Таким чином, рідкі кінцеві продукти водневого бродіння легше і швидше утилізувати, ніж вихідні харчові відходи, які є високо полімерними нерозчинними сполуками.

Багатокомпонентні харчові відходи на 70–80% складаються з твердої фракції. Ефективність деструкції відходів визначається зменшенням їх об'єму і маси. Виходячи з усього сказаного вище, якщо розглядати водневе бродіння як спосіб утилізації харчових відходів, в першу чергу необхідно зруйнувати тверді частинки. Тому для оцінки ефективності деструкції харчових відходів з отриманням водню доцільно ввести показник деструкції твердих часток.

Визначення та обґрунтування ключових вимог до процесу деструкції відходів з отриманням біоводню

На підставі проведеного аналізу, для оцінки ефективності процесу одночасної деструкції багатокомпонентних харчових відходів та отримання біоводню необхідно виділити 5 показників. Це стандартні показники синтезу H_2, які використовуються для всіх біологічних методів отримання водню – швидкість утворення (production rate), і вихід (yield) водню [18]. *Вихід H_2* визначається як вміст водню в складі газової фази (у %), який у даній роботі був використаний без змін. Швидкість синтезу водню вимірюється в мл H_2/л стічної води/годину. Час вимірюється в годинах, оскільки співставляється з показником гідравлічного утримання, який теж вимірюється у годинах. У даній роботі одиниця виміру швидкості синтезу H_2 модифікована, на л Н2/кг харчових відходів/добу, так як були використані тверді відходи і система періодичного культивування. Як і у всіх існуючих підходах, завданням є досягнення максимальних показників синтезу H_2.

Також нами введені три додаткових показника, які характеризують процес деструкції відходів.

Загальна тривалість деструкції (Т, доби) – проміжок часу від початку темнової ферментації відходів до

закінчення циклу бродіння, яке визначається різким зниженням метаболічної активності мікроорганізмів. При розробці методів утилізації відходів тривалість деструкції є одним з ключових показників ефективності, оскільки дозволяє скоротити об'єм очисних споруд та операційні витрати на підтримку процесу. Показник тривалості деструкції відходів також є додатковим напрямком для оптимізації водневого бродіння, яке на даний момент взагалі не враховується.

Швидкість деструкції твердих часток відходів (кг / добу) – розраховується як

$$\frac{\frac{m_2}{m_1}\times 100\%}{t1\text{-}t2}$$

де, m_1 – початкова маса субстрату, m_2 – маса субстрату після зброджування

Показник відображає динаміку зміни маси відходів у процесі темнової ферментації. Використання показника дозволяє встановити зв'язок процесу утворення H_2 та різних фізико-хімічних і технологічних параметрів темнової ферментації, а також виявити закономірності деструкції багатокомпонентних харчових відходів і визначити оптимальні умови. Крім того, дані про швидкість деструкції твердих частинок відходів необхідні для розробки ефективних режимів функціонування будь-якого існуючого типу реакторів водневого бродіння.

Рівень деструкції твердих часток відходів – показник, що дозволяє оцінити ефективність водневого бродіння як способу утилізації харчових відходів, розраховується як:

$$m_1 : m_2 \times 100\%,$$

де, m_1 – початкова маса субстрату, m_2 – кінцева маса субстрату (після зброджування)

Результати опитування потенційних кінцевих користувачів показали, що ефективний зменшення маси і ваги відходів – це один з основних драйверів рішення при впровадженні методу утилізації багатокомпонентних харчових відходів на підприємствах, через те, що вартість послуг з вивезення відходів на звалища постійно зростає.

Технологічні вимоги та критерії

Незважаючи на те, що розроблені ефективні методи отримання біоводню в лабораторних умовах, багато з них на даний момент непридатні для промислового використання. Це викликано масою обмежень. До них відносяться специфічність мікроорганізмів до типу відходів, високі показники синтезу H_2 тільки при використанні специфічного складу відходів, ризик контамінації чистих культур H_2 – синтезуючих мікроорганізмів, складність процесу нарощування біомаси продуцентів H_2, складність створення і підтримання облігатно-анаеробних умов для більшості чистих культур, високі витрати на підтримку фізико-хімічних параметрів, що е оптимальними для водневого бродіння.

У зв'язку з цим, при розробці методу деструкції харчових відходів з отриманням H_2, призначеного для промислового застосування, особливу увагу слід приділити можливості масштабування кожного з етапів і забезпечення прийнятного рівня витрат на їх реалізацію. Для створення такого процесу додатковими технічними вимогами є:

1) доступність джерел продуцентів H_2; 2) низька вартість підготовки посівного матеріалу; 3) стійкість до контамінації; 4) можливість використання в якості субстрату відходів варіабельного складу; 5) простий процес ферментації з мінімальною кількістю параметрів контролю і регуляції; 6) безперервний сталий синтез H_2-вмісного газу; 7) мінімальні витрати води та електроенергії.

Ще однією серйозною перешкодою для створення промислової технології отримання біоводню з харчових відходів є багатоваріантність способів темнової ферментації. В даний час розроблені, як мінімум, 10 типів реакторів [4] з різними принципами дії і кілька десятків режимів їх функціонування, запропоновано десятки варіантів H_2 – синтезуючих мікроорганізмів. При цьому ефективність їх дії показана в основному для модельних субстратів, відходів лише одного виробництва або специфічних для конкретного регіону.

В результаті виникає ситуація, несприятлива для створення демонстраційного або промислового прототипу біотехнології. Будь-який з ефективних лабораторних прототипів вимагає масштабування, доробки, оптимізації і тестування в промислових умовах, які, у свою чергу вимагають великих витрат часу і фінансів. Кінцеві споживачі готові купувати тільки промисловий варіант технології, оскільки самостійне фінансування доопрацювання та оптимізації експериментальних зразків для них невигідно. Інвестори ж не бачать в таких технологіях ринкового потенціалу, оскільки розробники не представляють переконливих доказів щодо економічної перспективності широкомасштабного впровадження технологій отримання біоводню. З цієї причини обґрунтування можливості широкого промислового впровадження для конкретної біотехнології отримання H_2 з харчових відходів також є невід'ємною вимогою.

Розробка процесу темнової ферментації, перспективного для промислового застосування

Обґрунтування вибору H_2-синтезуючих мікроорганізмів

Для деструкції багатокомпонентних харчових відходів з отриманням H_2 були обрані бацилярно-клострідіальні мікробні угруповання. Такі мікроорганізми здатні використовувати як джерело вуглецю та енергії широкий спектр органічних сполук – полімери (целюлозу, білки, крохмаль) і мономери (цукри, жирні кислоти, амінокислоти). Важливою особливістю є те, що більшість видів р. *Bacillus* і *Clostridium* ефективно утилізують широкий спектр згаданих сполук, і при цьому H_2 є одним з головних кінцевих продуктів [7]. За рахунок присутності в мікробному угрупованні видів, що реалізують різні шляхи деструкції субстрату, H_2 утворюється з усіх перерахованих класів органічних речовин. H_2 синтезується анаеробними *Clostridium* при зброджуванні органічних мономерів [19]. Присутність у складі мікробного угруповання мікроорганізмів р. *Bacillus* важливо для його ефективного

функціонування, оскільки бацили здійснюють первинний гідроліз полімерів і забезпечують надходження мономерів для синтезу H_2 клостридіями. Внаслідок описаних властивостей, бацилярно-клостридіальні мікробні угруповання найбільш придатні для ефективного синтезу H_2 при швидкій деструкції багатокомпонентних харчових відходів.

Представники родів *Bacillus* і *Clostridium* широко поширені в природних і техногенних екосистемах. Як джерело угруповань для одержання H_2 найчастіше використовують ґрунт, гній і активний мул очисних споруд [20]. Ці біотопи характеризуються високою чисельністю і видовим розмаїттям *Bacillus* і *Clostridium*. На нашу думку, у активного мулу і гною є кілька недоліків, які ускладнюють їх використання для промислового отримання біомаси H_2-синтезуючих мікроорганізмів. Мікробні угруповання гною містять велику кількість метаногенних і сульфатвідновлювальних бактерій, які споживають H_2 [16], і у випадку використання такого посівного матеріалу необхідно додатково застосовувати селективні інгібітори небажаних фізіологічних груп мікроорганізмів, розробляти спеціальні режими для біореакторів або тривалу пастеризацію. Активний мул очисних споруд може містити токсичні речовини (іони металів, синтетичні органічні сполуки, поверхнево активні речовини), які інгібують легко вразливі гідрогенази [21].

Ґрунти, як джерело H_2-синтезуючих мікроорганізмів, не мають цих недоліків і доступні повсюдно в необмеженій кількості. Тому саме вони були обрані для отримання біомаси продуцентів H_2. З технологічної точки зору, бацилярно-клостридіальні мікробні угруповання також зручні для промислового використання. Види *Bacillus* і *Clostridium* в несприятливих умовах утворюють термостабільні ендоспори. Оскільки в ґрунтовій популяції завжди присутні, як живі клітини, так і спори, селекція H_2-синтезуючого мікробного угруповання ефективного здійснюється за допомогою короткочасної пастеризації і призводить до загибелі конкурентних мікроорганізмів (метаногенних, ацетогенних та сульфатвідновлювальних), що поглинають H_2. Властивості бацилярно-клостридіальних угруповань забезпечують низьку вартість процесу ферментації, оскільки:

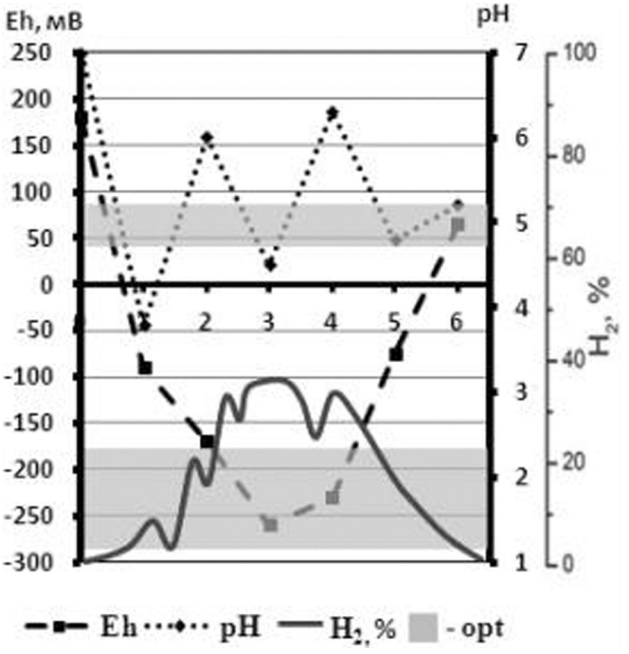
1) не вимагають великих витрат на підтримку високої температури в ферментрі через те, що проявляють високий рівень фізіологічної активності у мезофільних умовах (оптимум росту 25–35 °С);

2) дозволяють скоротити витрати на підтримку стерильності, тому що представники обох родів характеризуються високою швидкістю приросту біомаси і більш стійкі до контамінації. Тому для забезпечення умов ефективного функціонування мікробного угруповання досить короткочасної термічної обробки відходів.

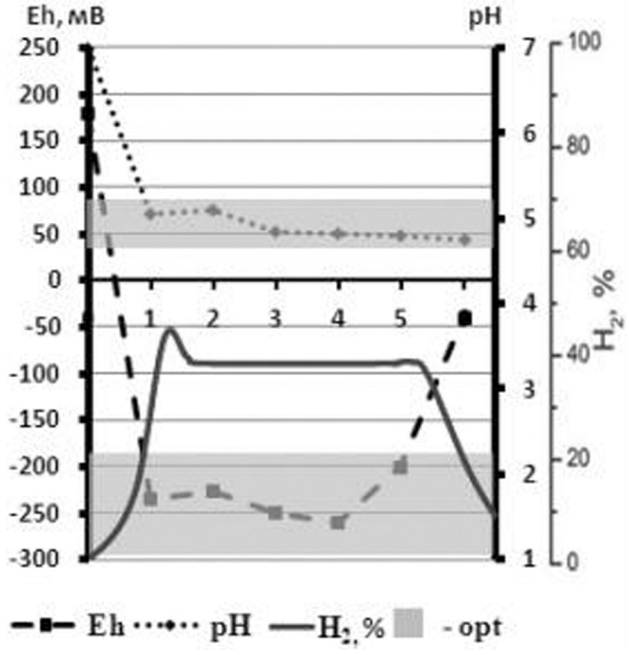
3) для ефективного функціонування угруповання не потрібно створювати спеціальні умови культивування. Основною властивістю угруповань є здатність до видалення кисню і створення анаеробних умов, оптимальних для водневого бродіння. У даній роботі було використано ґрунтове H_2-синтезуюче мікробне угруповання, що складається з двох представників р. *Bacillus* і одного р. *Clostridium* [22].

Протягом 18 годин мікробне угруповання повністю видаляє кисень зі складу газової фази. На початкових етапах розвивається аеробні бацили, які швидко споживають кисень [23]. Мікробне угруповання не тільки видаляє кисень, але і знижує редокс-потенціал культуральної рідини. Це пояснюється тим, що при деструкції полімерів бацилами, утворюються низькопотенційні метаболіти, які забезпечують зниження редокс-потенціалу, оптимальних для розвитку продуцентів H_2 (облігатно-анаеробних клостридій).

Таким чином, для ефективного розвитку бацилярно-клостридіального мікробного угруповання немає необхі-



А – Вихід H_2 при коливанні pH та ОВП



Б – Вихід H_2 за сталих оптимальних значень pH та ОВП

Рис.1. Вплив фізико-хімічних умов культивування на синтез H_2 при деструкції суміші кулінарних відходів.

дності використовувати відновники або інертні гази, дотримуватись суворих умов стерильності і витрачати багато енергії на підтримку оптимальної температури росту мікроорганізмів. Саме тому такі угруповання є перспективними для промислового використання.

Закономірності синтезу біоводню та деструкції відходів при темновій ферментації.

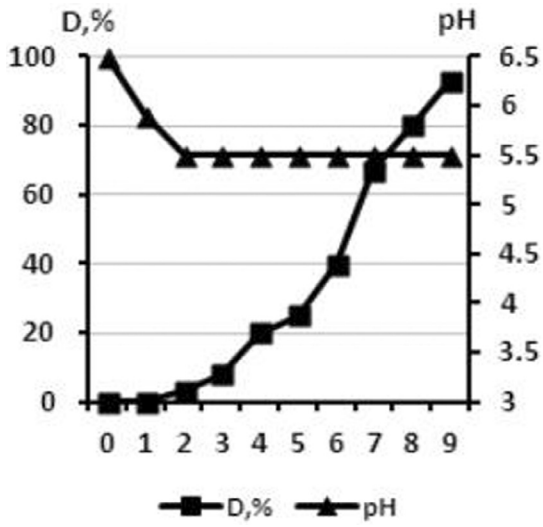
Усі дослідження деструкції відходів та синтезу H_2 бацилярно-клострідіальним мікробним угрупованням проводились в у мовах періодичного культивування при температурі 30 °С з використанням попередньо оброблених парою багатокомпонентних овочевих, фруктових, побутових та кулінарних харчових відходів. Виходячи з того, що вимогами до промислового процесу отримання біоводню є ефективність, стабільність і відтворюваність, було досліджено вплив параметрів культивування на синтез H_2.

Встановлено, що такі фізико-хімічні параметри як pH та ОВП (окисно-відновний потенціал, або редокс-потенціал) є основними чинниками ефективності функціонування бацилярно-клострідіального мікробного угруповання. Для використаного у дослідженні угруповання визначено, що оптимальними умовами для нарощування біомаси H_2-синтезуючого мікробного угруповання є значення pH на рівні 5,0–5,5 та ОВП в діапазоні – 200 – 300 мВ [24].

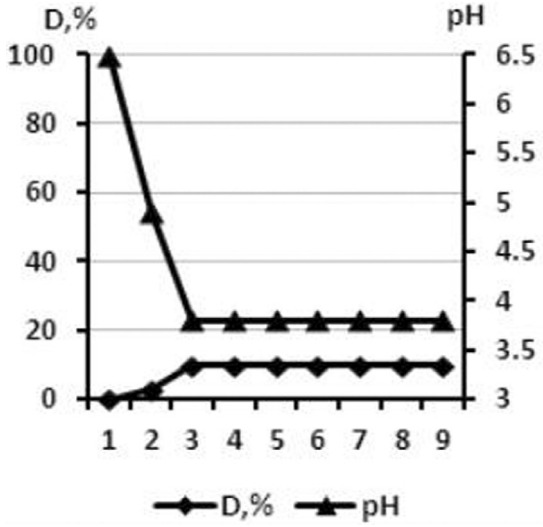
Показано, що саме стабільність оптимальних значень забезпечує високий вихід H_2 при деструкції харчових відходів. Навіть незначні коливання pH та ОВП порушують функціонування мікробного угруповання. На рисунку 1 зони оптимальних значень відмічені сірими смугами. При коригуванні фізико-хімічних параметрів за допомогою відновників та лугів, в процесі росту мікробного угруповання [Рис. 1а], мають місце негативні процеси. Вихід за оптимальну зону викликає зниження метаболічної активності, і, як наслідок, зниження концентрації H_2. При такому способі регуляції умов культивування, вихід H2 протягом циклу деструкції нестабільний. Рис. 2б демонструє, що підтримання сталих оптимальних значень pH та ОВП забезпечує стабільний високий вихід H_2 протягом 6 діб. Стабільність фізико-хімічних параметрів забезпечується системою культивування, що базується на внесенні регулюючих компонентів перед початком циклу деструкції, і не передбачає втручання під час його метаболічної активності (тобто внесення регуляторів) [24]. Середнє значення виходу H_2 при коливанні pH та ОВП складає 21%, в той час як за відсутності відхилень воно становить 37,5%, що майже в два рази більше.

Встановлено, що розмір твердих часток харчових відходів є вирішальним параметром для забезпечення їх ефективної деструкції. Для вивчення деструкції суміші овочевих відходів були використані три ступені подрібнення. 1) дрібні – розмір часток 1–2 мм; 2) середні – 5–10 мм; 3) великі, що містили частки 3–50 мм.

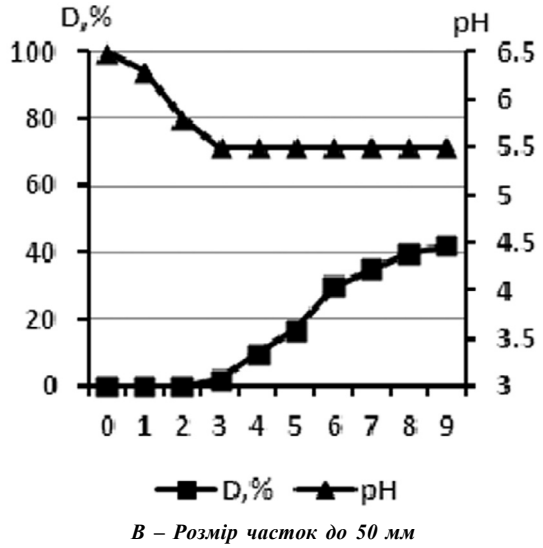
Всупереч очікуванням виявилось, що найдрібніший розмір часток забезпечував найменший рівень деструкції відходів [Рис. 2а]. При ферментації твердих часток протягом перших двох діб спостерігали різке зниження pH, після чого метаболічна активність значно знижувалась, а деструкція відходів припинялась. Вірогідно, велика



А - Розмір часток 1–2 мм



Б – Розмір часток 5–10 мм



В – Розмір часток до 50 мм

Рис. 2. Вплив розміру часток харчових відходів на ефективність їх деструкції при водневій темновій ферментації

площа поверхні дрібних часток обумовлювала високу доступність поживних речовин для мікроорганізмів. При активному споживанні субстрату відбувалося швидке накопичення кислих метаболітів. та пригнічення мікробного угруповання. Виходячи з отриманих результатів, використання дуже дрібних часток відходів не забезпечує ефективної деструкції відходів та доцільне лише при безперервному культивуванні і при постійному видаленні продуктів бродіння з ферментеру.

При ферментації часток відходів середнього розміру значення pH встановлювалось на оптимальному рівні (5,0–5,5) на 2 другу добу і залишалось стабільним до завершення експерименту. Важливо відмітити, що активна фаза деструкції твердих часток починалася на 4–5 добу циклу. У період з першої по четверту доби відбувалася деструкція лише 20% маси відходів, в той час як протягом 5–9 діб рівень деструкції збільшувався з 25 до 93% [Рис. 2б]. Як показано на рисунку 1, активне утворення H_2 з харчових відходів відбувається протягом перших 6 діб, а активна деструкція відходів починалася після зниження рівня газоутворення. У зв'язку з цим, для досягнення високої ефективності деструкції необхідно продовжувати процес ферментації ще 2–3 доби після завершення фази активного газоутворення.

При ферментації крупних часток відходів відбувалось поступове зниження pH і встановлення оптимального рівня на 3 добу, шо свідчить про нижчий рівень метаболічної активності уповільнене споживання субстрату [Рис. 2 в]. Активна деструкція твердих часток відходів також починалася на п'яту добу ферментаційного циклу і на момент його завершення становила 40%. Такий рівень деструкції пов'язаний з недоступністю частини субстрату у крупних частках відходів.

Таким чином, розмір твердих часток 5–10 мм є оптимальним для деструкції харчових відходів, оскільки забезпечує доступ мікроорганізмів до поживних речовин і не викликає їх пригнічення кінцевими метаболітами. Це створює оптимальні умови для стабільного функціонування H_2-синтезуючого мікробного угруповання.

Деструкція багатокомпонентних харчових відходів з утворенням H_2

Використовуючи розроблений режим темнової ферментації з підтриманням сталих оптимальних значень pH та ОВП, а також фракцію середньо подрібнених часток, було обчислено 7 показників процесу темнової ферментації багатокомпонентних харчових відходів – чотири – для оцінки синтезу H_2 та три – для оцінки ефективності деструкції. Були використані 4 типи найбільш розповсюджених харчових відходів, які відрізнялись за складом та вмістом органічних сполук [25]. Результати представлені у таблиці 1.

В усіх випадках при ферментації відходів утворювався H_2, вихід якого залежав від вмісту вуглеводів. Враховуючи те, що для багатокомпонентних відходів значення виходу H_2 за даними літературних оглядів становлять в середньому 29% [18], то отримані показники ідентичні, або вищі за середні.

Тривалість деструкції відходів (Т) становила 5–9 діб. У літературі відсутні дані щодо тривалості деструкції твердих відходів при водневій ферментації. Якщо порівнювати результати з даними щодо деструкції харчових відходів шляхом метанового бродіння, тривалість якого становить не менше 30 діб [26], деструкція при водневій ферментації проходить в 3–6 разів швидше.

При використанні пастеризованого ґрунтового мікробного угруповання та відходів, оброблених парою, утворений біогаз складався лише з та H_2 та CO_2, і в ньому не були присутні метан, сірководень та аміак. Це свідчить про відсутність конкурентної мікрофлори і можливість використання такого способу обробки відходів та посівного матеріалу навіть для багатокомпонентних відходів, де вже починалися спонтанні процеси гниття та бродіння.

Нами показана висока ефективність водневого бродіння при руйнуванні твердих часток харчових відходів. Протягом 5–9 діб маса та об'єм відходів знижуються в 6–10 разів. Це надзвичайно високий рівень деструкції для біологічних методів утилізації відходів. Після завершення циклу деструкції культуральна рідина містила переважно органічні кислоти [27], та 5–10% незброджених лігнін-целюлозних залишків. Таким чином, багатокомпонентні харчові відходи, що містять велику кількість органічних речовин різних класів, перетворюються на рідкі низькомолекулярні сполуки, загальна концентрація яких не перевищує 4 г/л. Стічна вода такого складу легко піддається мікробному очищенню в аеробних та анаеробних умовах за допомогою існуючих методів.

Водневе бродіння також можна розглядати, як ефективний та безпечний самостійний біологічний метод деструкції промислових об'ємів багатокомпонентних харчових відходів, так і як метод їх попередньої обробки, який може бути альтернативою хімічним, термічним і ферментативним методам. Отримані показники швидкості деструкції твердих часток та утворення H_2 дозволяють

Таблиця 1.

Оцінка ефективності деструкції багатокомпонентних харчових відходів та продукування H_2 ґрунтовим бацилярно-клострідіалним мікробним угрупованням

	Показники ефективності	Багатокомпонентні харчові відходи			
		побутові	овочеві	фруктові	кулінарні
1.	Вихід H_2,%	33%	40%	38%	29%
2.	Середня швидкість синтезу H_2, л/кг/добу	2	8,6	10,3	4,8
3	Мас-баланс синтезу водню (об'єм H_2 у л/кг відходів за абсолютно сухою масою)	18	78	83	24
4	Склад біогазу	H_2 /CO_2	H_2 /CO_2	H_2 /CO_2	H_2 /CO_2
5	Загальна тривалість деструкції (Т, доби)	9	9	8	5
6	Середня швидкість деструкції твердих часток відходів (% / добу)	9,5	10,3	8,1	14,6
7	Рівень деструкції твердих часток відходів, %	86%	93%	65%	73%

розраховувати об'єми очисних споруд та газгольдерів, а також режими їх функціонування.

Висновки.

Бацилярно-клостридіальне ґрунтове мікробне угруповання забезпечує ефективне зниження об'єму і маси твердих часток, а також стабільний вихід H_2 при деструкції 4 найбільш поширених типів багатокомпонентних харчових відходів.

Для розробленого процесу темнової ферментації використовується доступний, простий в отриманні та невибагливий інокулят H_2-синтезуючих мікроорганізмів. Стабільність та ефективність функціонування мікробного угруповання забезпечується мінімальною кількістю параметрів культивування.

Система критеріїв оцінки ефективності ферментації відходів доступна для розуміння розробників обладнання і кінцевих користувачів; дозволяє оцінити показники синтезу H_2 і деструкції відходів, розрахувати обсяги очисних споруд. Додаткові критерії дозволяють оцінити і оптимізувати процес деструкції для максимального ступеня утилізації відходів в короткі терміни.

Поєднання описаних властивостей створює передумови для промислового впровадження розробленого процесу темнової ферментації як способу рентабельною утилізації багатокомпонентних харчових відходів.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

*1. Mei-Ling Chong, Vikineswary Sabaratnam, Yoshihito Shirai, Mohd Ali Hassan Biohydrogen production from biomass and industrial wastes by dark fermentation // Int. J. of Hydrogen Energy – 2009. – **34.** – P. 3277 – 3287.*

*2. Anish Ghimire et.al. A review on dark fermentative biohydrogen production from organic biomass: Process parameters and use of by-products // Applied Energy – 2015. – **144**. – P.73-95.*

*3. Hidayet Argun, Fikret Kargi Bio-hydrogen production by different operational modes of dark and photo-fermentation: An overview // Int. J. of Hydrogen Energy – 2011. – **36,** No. 13. – P. 7443-7459.*

*4. Patrick C. Hallenbeck, Mona Abo-Hashesh, Dipankar Ghosh Strategies for improving biological hydrogen production // Bioresource Technology – 2012. – **110**. – P. 1–9.*

5. Venkata Mohan, S. Waste to renewable energy: A sustainable and green approach towards production of biohydrogen by acidogenic fermentation // Sustainable Biotechnology; Springer: – 2012. – P.129–164.

*6. Kuppam Chandrasekhar, Yong-Jik Lee and Dong-Woo Lee Biohydrogen Production: Strategies to Improve Process Efficiency through Microbial Routes // Int. J. Mol. Sci. – 2015.–, **16** – P.8266-8293.*

*7. Duu-Jong Lee, Kuan-Yeow Show, Ay Su Dark fermentation on biohydrogen production: Pure culture // Bioresource Technology – 2011. – **102,** No. 18. – P. 8393-8402.*

*8. Mona Abo-Hashesh, Ruofan Wang, Patrick C. Hallenbeck Metabolic engineering in dark fermentative hydrogen production; theory and practice, Special Issue:Biofuels-III: Biohydrogen // Bioresource Technology – 2011. – **102,** No. 18. – P.8414–8422.*

9. Vinayak Laxman Pachapur et. al. Biohydrogen production by co-fermentation of crude glycerol and apple pomace hydrolysate using co-culture of Enterobacter aerogenes *and* Clostridium butyricum *// Bioresource Technology – 2015. – **193**. – P. 297-306.*

*10.Medhavi Gupta et.al. Co-fermentation of glucose, starch, and cellulose for mesophilic biohydrogen production // Int. J. of Hydrogen Energy – 2014. – **39,** No. 36. – P. 20958-20967.*

*11. Milton M. Arimi et.al. Strategies for improvement of biohydrogen production from organic-rich wastewater: a review // Biomass and Bioenergy – 2015. – **75**. – P. 101-118.*

*12. Iulian Zoltan Boboescu et. al. Converting organic-rich industrial wastewater into biohydrogen through a novel hybrid dark fermentation–photoheterotrophic approach: Proof of concept // Journal of Biotechnology– 2015. – **208**. – P. S33.*

*13. Carlos Ramos, Germ*ő*n Buitryn, Iv*ő*n Moreno-Andrade, Rolando Chamy Effect of the initial total solids concentration and initial pH on the bio-hydrogen production from cafeteria food waste // Int. J. of Hydrogen Energy – 2012. – 37, No. 18. – P. 13288-13295*

*14. Dong-Yeol Lee, et. al. Effect of organic loading rate on continuous hydrogen production from food waste in submerged anaerobic membrane bioreactor // Int. J. of Hydrogen Energy – 2014. – **39,** No. 30. – P. 16863–16871.*

*15. Venkata S. Mohan Fermentative hydrogen production with simultaneous wastewater treatment: influence of pretreatment and system operating conditions // Journal of Scientific and Industrial Research – 2018. – **67**. – P. 950-961.*

*16. Sparling R., Risbey D., Poggi-Varaldo H.M. Hydrogen production from inhibited anaerobic composters fermentation // Int. J. of Hydrogen Energy – 1997. – **22** – P. 563-566.*

17. Buchun Si et. al. Effect of reaction mode on biohydrogen production and its microbial diversity // Int. J. of Hydrogen Energy – 2015. – 40, No. 8. – P. 3191-3200.

*18. Nazlina Haiza et. al. Food waste and food processing waste for biohydrogen production: A review // Journal of Environmental Management – 2013. – **130** – P. 375-385.*

19. Chun-Hsiung Hung, Yi-Tang Chang, Yu-Jie Chang Roles of microorganisms other than Clostridium *and* Enterobacter *in anaerobic fermentative biohydrogen production systems – A review // Bioresource Technology – 2011. – **102**. – P. 8437–8444.*

*20. Sungwan Kanso, et. al. Diversity of cultivable hydrogen-producing bacteria isolated from agricultural soils, waste water sludge and cow dung//Int. J. of Hydrogen Energy – 2011. – **36,** No. 14. – P. 8735-8742.*

*21. Richen Lin, Jun Cheng et. al. Inhibitory effects of furan derivatives and phenolic compounds on dark hydrogen fermentation // Bioresource Technology – 2015. – **196**. – P. 250-255.*

22. Таширев О.Б., Притула І.Р., Таширева Г.О. Ідентифікація спороутворюючих бактерій в асоціаціях воденьутворюючих мікроорганізмів // Вісник аграрної науки. – 2015. – № 3. – С. 41-46.

23. Матвеева Н.А. та ін. Образование молекулярного водорода ассоциацией спорообразующих микроорганизмов Мікробіологічний журнал. – 2011. – Т.73, № 1. – С. 36-43.

24. Таширеа Г.О., Таширев О.Б., Притула І.Р. Визначення джерел живлення та ефективних регуляторів мікробного метаболізму для мікроорганізмів-продуцентів Н2. // Матеріали звітної "Водень в альтернативній енергетиці та новітніх технологіях", Київ, 10 грудня 2013, с.13.

25. Tashyreva Hanna, Tashyrev Oleksandr, Prytula Ivan Application of aboriginal soil microbial communities to biohydrogen production from local multi-component food waste (Ecuador, South Korea, Ukraine) // Materials of 1st International Conference on 'Recent Advances in Bioenergy Research', Sardar Swaran Singh National Institute for Renewable Energy, Kapurthala, Punjab, India March 14th-17th, 2015

*26. Hong Qiang, Dong-Li Lang, Yu-You Li High-solid mesophilic methane fermentation of food waste with an emphasis on Iron, Cobalt, and Nickel requirements // Bioresource Technology – 2012. – **103**, No. 1 – P. 21-27.*

27. Anna Tashyreva, Oleksandr Tashyrev and Ivan Prytula, 2013. The Novel comprehensive Approach for Agricultural and Landfill Biomass Microbial Fermentation and Biogas Production. In: Biotechnology and Plant Breeding Perspectives, Eds., R. K. Behl and Edward Arseniuk, Agrobios (International) Publishers, Jodhpur, India, P. 347-356.

ОТРИМАННЯ ВОДНЮ ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛІТИЧНОЮ КОНВЕРСІЄЮ ТВЕРДИХ ОРГАНІЧНИХ ВІДХОДІВ

Одержання водню з твердих органічних відходів є актуальною проблемою, вирішення якої дозволить знизити викиди шкідливих речовин та парникових газів у навколишнє середовище, збільшити енегоефективність процесів конверсії твердих органічних відходів в якісні та цінні продукти. Актуальним завданням під час гетерогенної конверсії твердих органічних відходів є зниження вмісту сполук смол в одержаних газах. Завдяки використанню новітніх технологій парового каталітичного перетворення органічних відходів вдається не тільки забезпечити конверсію смол, а ще й збільшити вихід водню в отриманих газах. Створенням нових процесів та каталізаторів конверсії смол твердих органічних відходів займаються такі корпорації та фірми: BASF, Haldor Topsoe, United Catalysts, ICI, Engelhard, Sьd Chemie, RTI Int., VTT, UMSICHT, BTG, Hugandѕ AB та ін. [1–4].

Конкурентоздатність новітніх технологій конверсії твердих органічних відходів забезпечується завдяки низькій вартості відходів та комплексному виробництву різних цінних продуктів (водню, вугілля, електричної енергії, рідинних сполук, замінників природного газу та ін.). Вихід водню, який може бути отриманий з біомаси за низької температури (до 700 °С) під час нагрівання, є відносно низьким (приблизно 5–12 мас.% у перерахунку на суху біомасу) [5]. З метою збільшення виходу водню до біомаси додають полімерні відходи. Такий комплексний підхід дозволяє задіяти в процесі виробництва різні види відходів. Поліпропілен, полістирол та поліетилен є трьома основними полімерними відходами, які містяться в твердих побутових відходах. Додавання цих відходів до біомаси призводить до збільшення виходу газу й водню, оскільки додатковим джерелом водню є поліолефінові пластмаси. Крім того, ці матеріали також можуть бути дуже корисними для селективного виробництва продукції з більш високою доданою вартістю, такою як легкі олефіни [6]. Роботи зі спільної конверсії природних та синтетичних полімерів свідчать про синергетичну взаємодію між проміжними продуктами, отриманими з пластику і біомаси під час спільного піролізу або спільної газифікації, таким чином покращуючи властивості і якість кінцевої продукції. Механізм синергетичної дії можна пояснити нижчою стабільністю біомаси в порівнянні з пластмасами, що впливає на механізм радикальної деструкції внаслідок спричинення деструкції полімерів [7, 8]. Іншими словами, температури розкладання пластмас нижчі через взаємодію між леткими речовинами та напівкоксом, що утворюються з біомаси. Такі види взаємодій були широко вивчені з метою підвищення виходу рідини. Дослідження з метою поліпшення властивостей газоподібної фракції було проведено Pinto та ін. [9]. Досліджували парову газифікацію біомаси та поліетилену і прийшли до висновку, що вміст пластику до 20 мас.% у сировині відповідає виділенню водню з концентрацією близько 50 об.% і зменшеним виходом CO в отриманому газі.

Використання каталізатора є ключовим фактором, що допомагає максимізувати вихід водню, у процесі газифікації [10, 11]. В роботі [12] показано результати газифікації суміші полімерних матеріалів і деревних пеллет в каталітичному киплячому шарі з метою збільшення концентрації водню в отриманому газі до 32 об. %.

В роботі [13] показано результати парового піролізу біомаси та поліетилену низького тиску. В результаті використання в якості каталізаторів Ni та Pd, нанесених на Al_2O_3, з біомаси та поліетилену низького тиску отримано газ з вмістом водню 61,8 об.%.

Ni-каталізатори широко використовуються для парової газифікації через їх низьку вартість, високу активність на розрив зв'язку C-C і утворення H_2 з атомів H в результаті реакції водяного зсуву [14, 15]. Ni-каталізатори виробляються на основі оксиду алюмінію (Al_2O_3) з метою збільшення його хімічної і фізичної стабільності. Вихід водню й газу збільшується завдяки збільшенню вмісту Ni в каталітичних системах [16, 17]. Додавання 10–15% Ni–каталізатора забезпечує оптимальну каталітичну активність конверсії смоли в процесах газифікації сумішей відходів біомаси та полімерних матеріалів [18].

В роботі [19] показано результати досліджень парового піролізу/газифікації деревної тирси з додаванням синтетичних полімерних матеріалів без використання та з використанням каталізатора Ni/Al_2O_3. Дослідження виконувались з метою збільшення вмісту водню в отриманому газі. Вивчався піроліз деревної тирси з додаванням 5, 10, 20 мас. % поліпропілену. Крім того, за масового співвідношення деревина/полімерний матеріал 80/20 досліджувався вплив додавання поліетилену високої щільності та полістиролу. Отримано підвищений вихід газу (56,9 мас. %) й високу концентрацію водню (37,1 об. %) в разі використання суміші тирси деревини та поліпропілену (80/20 мас. %/мас. %). Додавання Ni/Al_2O_3 каталізатора збільшувало вихід газу, а також концентрацію водню в отриманому газі завдяки реакціям водяного зсуву та парового риформінгу.

В університетах Акіта та Тохуку (Японія) розроблено спосіб для отримання водню з поліетилену [20]. Поліетилен розмелюється в шаробарабанному млині з $Ca(OH)_2$ та $Ni(OH)_2$ з подальшим нагріванням подрібненого про-

дукту. Було виявлено, що додавання гідроксиду нікелю, а також збільшення часу помелу і швидкості обертання млина є корисним для генерації газу, який в основному складається з H_2, CH_4, CO, CO_2. Склад газу, одержаного з подрібнених зразків, варіювався залежно від мольного співвідношення гідроксиду кальцію до поліетилену. Вихід водню відбувався між 400 і 500 °С. Максимальний вихід водню спостерігався за температури 430 °С. Водень зі ступенем чистоти 95 % отримувався з суміші ПЕ/$Ca(OH)_2$/$Ni(OH)_2$ (C/Ca/Ni=6/14/1), а загальна концентрація CO і CO_2 в одержаному газі становила менше 0,5 об. %.

В Інституті вугільних енерготехнологій (ІВЕ) та Інституті фізичної хімії (ІФХ) ім. Л.В. Писаржевського НАН України проведено комплекс науково-дослідних робіт з конверсії твердих органічних відходів, кінцевої метою яких було одержання газу з підвищеним вмістом водню та технічного водню. Для вирішення цього завдання в ІВЕ НАНУ створено нові експериментальні установки карбонізації твердих органічних відходів та використано стенд для дослідження паливних елементів. В ІФХ НАНУ створено нові наноструктуровані каталізатори конверсії летучих сполук. Крім того, в рамках міжнародного співробітництва з Індійським інститутом нафти проведено дослідження з конверсії індійських твердих відходів виробництва цукру з цукрової тростини (багасси), випробувано новий індійський нікелевий каталізатор конверсії летучих сполук.

1. Опис експериментальних установок, методик проведення досліджень та склад використаних твердих органічних відходів

В Інституті вугільних енерготехнологій НАНУ для карбонізації та каталітичної конверсії твердих органічних відходів створено дві модифікації експериментальних установок с керамічним та стальним реакторами.

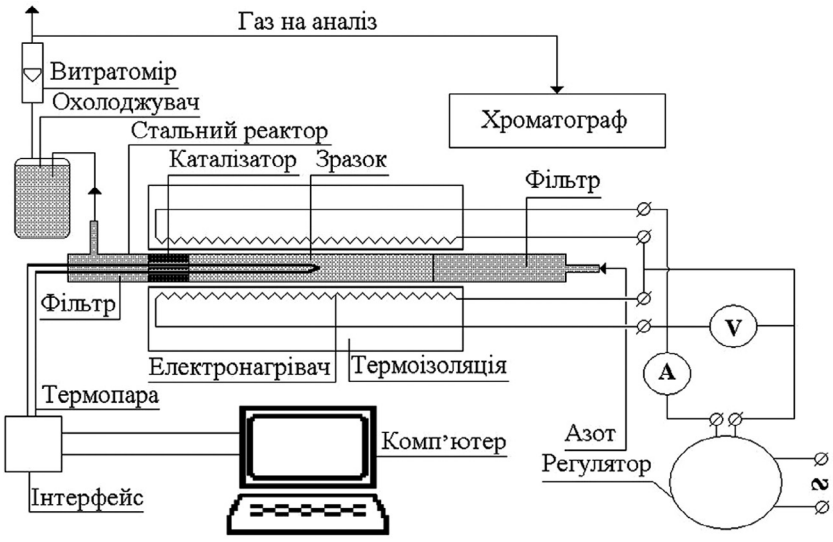


Рис. 1. Принципова схема експериментальної установки для карбонізації та каталітичної конверсії твердих органічних відходів зі стальним реактором

Установка карбонізації з керамічним реактором складається з реактора, термопари, інтерфейсу, електронагрівачів, регулятора току, амперметра, вольтметра. Розміри керамічного реактора: внутрішній діаметр 15 мм, товщина стінки 3 мм, довжина 120 мм. Температура та швидкість нагрівання зразків визначались зі застосуванням термопари, інтерфейсу та персонального комп'ютера. В реактор завантажувались зразки вагою 3,6–3,8 г. Карбонізація проводилась за темпу нагрівання зразків 12–15 °С/хв. впродовж 30–40 хв. до 470–500 °С (з визначенням початку впливу виходу вологи та летучих на темп нагрівання зразків). Далі зразки витримувались впродовж 30–35 хв. за температури 470–500 °С та охолоджувались до 100–120 °С. Отримані сухі зразки вугілля вивантажувались та зважувались [21, 22]. Особливістю роботи установки є незмінність електричної потужності нагрівачів під час нагрівання зразків (180 Вт) та витримування за постійної температури (95 Вт).

Для досліджень зміни складу газу після карбонізації використано установку карбонізації зі стальним реактором (рис. 1). В керамічному реакторі було розміщено циліндричний реактор з нержавіючої сталі з внутрішнім діаметром 6 мм довжиною 120 мм, в принципову схему також додано охолоджувач та лінію попередньої продувки азотом. Під час карбонізації азот не використовувався.

Установка складається з трубчатої керамічної печі, стального реактора, охолоджувача отриманого газу, термопари, інтерфейсу, електронагрівачів, регулятора, амперметра, вольтметра. Температура та швидкість нагрівання зразків вимірюється за допомогою термопари з використанням інтерфейсу та персонального комп'ютера. Каталізатори конверсії летучих сполук розміщаються в стальному реакторі після шару зразку твердих відходів за напрямком руху отриманого газу. Крім того, під час останніх досліджень каталізатори розміщувались безпосередньо всередині нових видів твердого палива, в яких під час нагрівання стадійно проходили комплексні процеси конверсії [22, 23]: сушіння, дестеклування синтетичних полімерних матеріалів, вихід летучих з природних матеріалів, отримання смол, коксу та газу, конверсія смол на поверхні коксу, дегідратація гідрооксиду кальцію з одержанням вапна, вихід летучих з синтетичних матеріалів, конденсація та змішування рідинних матеріалів з природними смолами, паровий риформінг одержаних газів та рідинних продуктів, зв'язування вуглекислого газу вапном, каталітичний риформінг продуктів конверсії на залізних та нікелевих каталізаторах та ін. Після охолоджувача вимірювався вихід сухого одержаного газу. Склад отриманого сухого газу вимірювався хроматографом. На основі конструкції цієї установки створено та перевірено в роботі установку більшої потужності в Індійському інституті нафти.

В табл. 1 наведено склад використаних для досліджень твердих органічних відходів.

Таблиця 1.

Склад твердих органічних відходів, використаних для досліджень

Тверді органічні відходи	C^a	H^a	O^a	A^a	W^a
	мас. %				
Бавовняна тканина	41,98	5,85	46,60	0,49	5,08
Папір	35,37	4,74	39,27	12,48	8,14
Лушпиння соняшника	40,14	6,06	36,37	7,48	9,95
Лігнін	53,79	5,15	25,21	1,73	14,12
Поліетилентерефталат $(C_{10}H_8O_4)_n$	62,02	4,16	33,04	0,08	0,70
Суміш поліестеру (65 %) та бавовни (35 %)	55,40	4,84	38,36	0,43	0,97
Поліетилен $(C_2H_4)_n$	85,52	14,35	0,00	0,00	0,13
Тверді відходи виробництва цукру з цукрової тростини (багасса)	41,16	4,97	36,23	9,09	8,55
Лушпиння цибулі	42,31	6,50	36,99	4,70	9,50
Донний мул аераційної станції м. Києва	24,40	5,05	17,25	43,80	9,50
Суміш полістиролу (50 %) та деревини (50 %)	69,07	6,65	20,82	0,17	3,29
Суміш поліпропілену (50 %) та деревини (50 %)	62,69	9,31	21,04	5,60	1,36

2. Результати експериментальних досліджень на експериментальній установці карбонізації твердих органічних відходів з керамічним реактором

Визначено показники, які найбільше впливають на подальше розроблення технології конверсії твердих відходів, а саме: температура початку інтенсивного виходу летучих компонент та вихід сухого вугілля (в перерахунку на суху масу твердих відходів). В табл. 2 показано результати проведених досліджень з конверсії муніципальних відходів (бавовняна тканина, папір, поліетилентерафталат, поліетилен, суміш поліестеру та бавовни), промислові відходи (лушпиння соняшника та цибулі, багасса, лігнін, донний мул Бортничівської станції аерації м. Києва).

Для збільшення виходу вугілля використано попереднє просочення твердих відходів 5 % водними розчинами H_3PO_4 та NaOH, а також 0,2 % водним розчином CaO. Просочення зразків проводилось в Інституті фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України.

Попереднє просочення зразків 5 % водним розчином H_3PO_4 дозволило збільшити вихід сухого вугілля з бавовняної тканини в 1,55 рази, а з паперу – в 1,50 рази. Вихід деревного вугілля збільшено: в 1,1 рази після просочення лушпиння 0,2 % водним розчином CaO, в 1,3 рази – 5 % водним розчином NaOH, в 1,8 рази – 5 % водним розчином H_3PO_4 у порівнянні з виходом вугілля з чистого зразку [24–27].

Отримані зразки вугілля (табл. 3) з відходів бавовняної тканини, лушпиння соняшнику та лігніну (після попер-

Таблиця 2.

Температура початку виходу летучих та вихід вугілля з твердих органічних відходів

№	Тверді органічні відходи		Твл, оС	Вихід вугілля, мас. %
1	Бавовняна тканина	Без просочення	171	22,8
		З просоченням 5 % водним розчином H_3PO_4	148	35,4
2	Папір	Без просочення	222	39,6
		З просоченням 5 % водним розчином H_3PO_4	240	59,4
3	Лушпиння соняшника	З просоченням дистильованою водою	232	28,1
		З просоченням 0,2 % водним розчином CaO	232	29,7
		З просоченням 5 % водним розчином NaOH	331	37,6
		З просоченням 5 % водним розчином H_3PO_4	270	51,1
4	Лігнін	Без просочення	193	54,5
		З просоченням 5 % водним розчином H_3PO_4	168	83,5
5	Поліетилентерафталат	Без просочення	234	19,3
6	Суміш поліестеру (65 мас. %) та бавовни (35 мас. %)	Без просочення	170	19,1
7	Поліетилен	Без просочення	143	0,0
8	Тверді відходи виробництва цукру з цукрової тростини (багасса)	Без просочення	176	29,2
9	Лушпиння цибулі	Без просочення	181	41,8
10	Донний мул аераційної станції м. Києва	Без просочення	270	74,1

Таблиця 3.

Результати технічних аналізів зразків вугілля, отриманих з бавовняної тканини, лушпиння соняшника та лігніну

Вугілля	Склад отриманого вугілля			
	Wa	Va	Aa	$C^a_{фікс}$
	мас. %			
З бавовняної тканини	4,6	7,1	6,2	82,1
З лушпиння соняшника	6,1	32,5	20,4	41,0
З лігніну	9,1	34,6	8,1	48,2

нього просочення 5 % водним розчином H_3PO_4) використано для отримання синтез-газу з високим вмістом водню на установці для досліджень паливних елементів [28] з використанням вапна (CaO/C = 4–6 г/г) за температур: 650–720 °C, 700–780 °C, 800–900 °C, відповідно.

Під час парової газифікації вугілля з відходів бавовняної тканини, лушпиння соняшника та лігніну отримано сухий синтез-газ з вмістом водню до 81,4, 74,3 та 69,7 об. % відповідно [25].

3. Результати експериментальних досліджень на експериментальній установці карбонізації твердих органічних відходів зі стальним реактором [17, 25]

3.1. Карбонізація лушпиння соняшнику без використання та з використанням наноструктурованого Ni-каталізатора

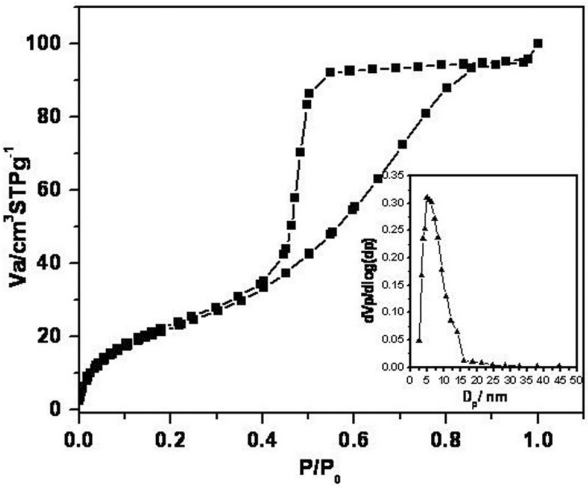
У сталевий реактор завантажувався 1 г лушпиння соняшника. Карбонізація лушпиння соняшника проводилась в сталевому реакторі, таким же чином як і в керамічному реакторі. Експерименти виконувалися без каталізатора і з використанням нікелевого каталізатора. Спеціально для експериментальних досліджень в Інституті вугільних енерготехнологій НАНУ з метою збільшення вмісту водню в сухому газі після карбонізації відходів в Індійському інституті нафти розроблено нові магнітні нікелеві каталізатори конверсії летучих. На рис. 2 (а) показано ізотерму адсорбції азоту і розподіл розміру пор нікелевого нанокаталізатора, стабілізованого кремнієм, на 2(б) – результати сканування частинок нікелевого каталізатора електронним мікроскопом.

Аналіз ізотерми адсорбції N_2 (рис. 2(а)) показав, що прожарений каталізатор має площу поверхні (БЕТ) 88,08 м^2/г, середній діаметр пор – 4,8 нм, загальний об'єм пор – 0,1518 смі/г. Розмір частинок каталізатора – 250–321 нм. У разі використання нікелевого каталізатора в металевий реактор завантажувалося 0,954 г лушпиння соняшника, 0,954 г нікелевого каталізатора і 1,595 г піску.

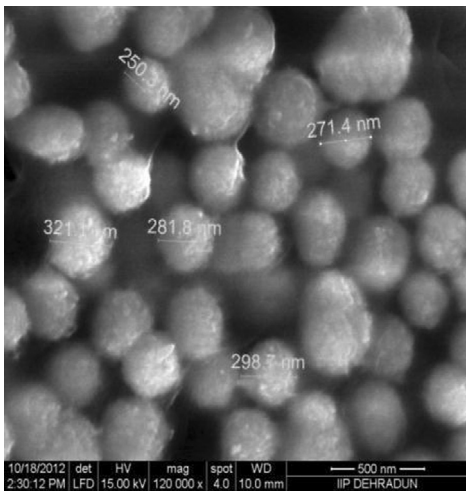
На рис. 3 показано вміст водню та вуглекислого газу під час карбонізації лушпиння соняшнику без використання та з використанням нікелевого каталізатора.

В результаті карбонізації лушпиння соняшника без використання каталізаторів отримано газ з низьким вмістом водню (до 13 об. %) та високим вмістом CO_2 (вище 49 об. %). З використанням пористого нікелевого каталізатора для конверсії летучих речовин, отриманих після карбонізації лушпиння соняшника, вироблявся сухий газ з вмістом водню до 52 об.% (з теплотою згоряння 8,4–12,8 МДж /нм^3) й деревне вугілля (з теплотою згоряння 20,34 МДж/кг).

Після додаткової карбонізації лушпиння соняшника на установці для досліджень паливних елементів отримано вугілля з нижчою теплотою згоряння 21,4 МДж/кг. Вихід сухого вугілля в перерахунку на суху вагу лушпиння соняшнику становив 34,5 мас. %. Після парової газифікації вугілля (отриманого з соняшникового лушпиння) за температур 745–770 °C з використанням киплячого шару з Ni-каталізатором та вапном отримано збагачений водним сухий синтез-газ з вмістом, мас. %: H_2 = 72,5; CO = =13,6; CH_4 = 2,5; CO_2 = 11,4. Ступінь зв'язування CO_2 вапном становив 64,5 %, теплота згоряння отриманого синтез-газу – 10,4 МДж/нм^3.



а



б

Рис. 2. Ізотерма адсорбції азоту і розподіл розміру пор нікелевого нанокаталізатора (Індійського інституту нафти), стабілізованого кремнієм (а), та його ТЕМ-зображення (б)

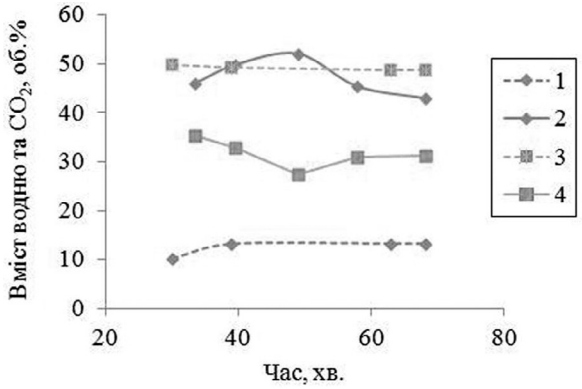


Рис. 3. Вміст водню та вуглекислого газу в сухому газі під час карбонізації лушпиння соняшнику: 1, 2 – вміст водню, 3, 4 – вміст CO_2 без використання та з використанням нікелевого каталізатора

3.2. Карбонізація тканини з поліестеру та бавовни без використання та з використанням наноструктурованих Ni- та Fe- каталізаторів

Тканина з поліестеру та бавовни є матеріалом з низькою гігроскопічністю (вміст вологи в цій тканині – 0,97 мас. %). Тому основним джерелом водню в процесі каталітичного парового риформінгу летучих сполук тканини з поліестеру та бавовни є водяна пара термохімічного перетворення, що утворюється в процесі карбонізації твердих органічних відходів.

Проведено 3 експериментальних дослідження з карбонізації: 1 г подрібненої тканини без каталізаторів, з розміщенням на виході з реактора після шару 1 г подрібненої тканини шару з 1 г Ni-каталізатора та з шаром, в якому змішано 1 г подрібненої тканини та 1 г залізного каталізатора.

Під час досліджень без використання каталізаторів спостерігався стадійний процес карбонізації природного $(C_6H_{10}O_5)_n$ та синтетичного $(C_{10}H_8O_4)_n$ полімерів. За температури 66 °С розпочинався процес склування поліестеру, за температури 170 °С – вихід летучих з бавовни, за температури 295 °С – плавлення поліестеру, за температури 367 °С – вихід летучих з поліестеру. В результаті карбонізації тканини з поліестеру та бавовни отримано вугілля з високою нижчою теплотою згоряння (30,2 МДж/кг).

Крім Ni-каталізатора Індійського інституту нафти використано наноструктурований Fe-каталізатор Інституту фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАНУ [29].

Було досліджено паровий риформінг водної фракції біо-олії, отриманої швидким піролізом тирси берези з використанням каталізаторів Fe/Al_2O_3, Ni/Al_2O_3, Rh/Al_2O_3, $Rh/(MgO\text{-}Al_2O_3)$, $Ni/MgO\text{-}CeO_2/Al_2O_3$, $Ni/MgO\text{-}ZrO_2/Al_2O_3$. Показано, що каталізатори 17% Fe/Al_2O_3 та 17% Ni/Al_2O_3 виявили найнижчу активність в процесі парового риформінгу біо-олії та невисоку продуктивність щодо водню у порівнянні з родієвими та нікелевими промотованими каталізаторами. Родієві та нікелеві каталізатори, промотовані оксидами магнію, церію або цирконію, виявили достатньо високу продуктивність щодо водню за суттєвого ступеня перетворення вихідної речовини. Наявність промоторів допомагає також знизити ступінь карбонізації активного компоненту каталізаторів і, таким чином, сприяє значно довшій роботі каталізаторів перед регенерацією в неперервному режимі експлуатації. Каталізатори $Ni(MgO\text{-}CeO_2)/Al_2O_3$ та $Ni(MgO\text{-}ZrO_2)/Al_2O_3$ є стабільними, виявляють здатність до риформінгу прекурсорів коксу і високу стійкість до спікання, при цьому обидві властивості пов'язані з наявністю оксидів церію або цирконію. Найбільш активними і продуктивними за воднем було визначено нікелеві каталізатори, промотовані оксидами магнію і цирконію.

В табл. 4 представлено основні характеристики і показники наноструктурованого залізного каталізатора, створеного в Інституті фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України. Розподіл частинок наноструктурованого залізного каталізатора за розмірами (дані оптичної мікроскопії) показано на рис. 4.

Ядро частинки каталізатора – це металеве залізо, покрите оксидною кіркою з поверхневими гідроксильними групами [30]. Товщина оксидного шару за результатами термопрограмованого відновлення воднем – 30–50 нм. Каталізатор може бути повністю відновлено до металевого заліза воднем протягом 2-х годин за Т = 500 °С.

На рис. 5 показано вміст водню в сухому газі в процесі досліджень без використання каталізаторів (1) і з використанням нікелевого (2) та залізного (3) каталізаторів конверсії летучих, на рис. 6 – вихід сухого газу, а в табл. 5 – склад всього одержаного сухого газу.

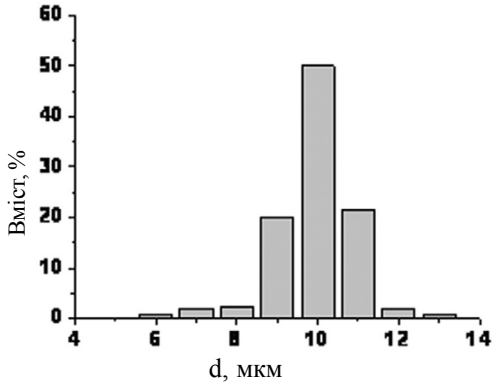


Рис. 4. Розподіл часток наноструктурованого залізного каталізатора за розмірами

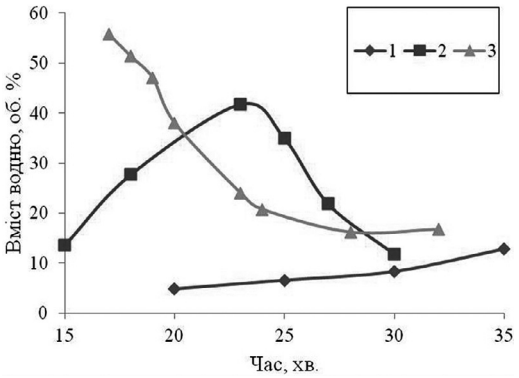


Рис. 5. ***Вміст водню в сухому газі під час карбонізації суміші поліестеру та бавовни: 1 – без використання каталізаторів, 2 – з використанням Ni-каталізатора, 3 – з використанням Fe-каталізатора***

Таблиця 4.

Основні характеристики і показники наноструктурованого залізного каталізатора

Характеристика	Показник
Зовнішній вигляд	Порошок сріблястого кольору
Хімічний склад (відновлений стан), % Fe	 100
Насипна щільність , кг/дм^3	2,6
Середній розмір часток , мкм	10
Поглинання кисню за 25 °С відновленим каталізатором (T_{red} = 500 °С), мл/г	0,32
Площа поверхні, м^2/г	65,0

Таблиця 5.

Склад всього сухого газу, отриманого в результаті як карбонізації без використання, так і з використанням каталізаторів

Режим роботи	H_2	CO	CO_2	CH_4
	об. %			
Без використання каталізаторів	8,4	34,2	53,1	4,3
З використанням Ni-каталізатора	23,7	23,2	50,3	2,8
З використанням Fe-каталізатора	30,1	24,1	42,4	3,4

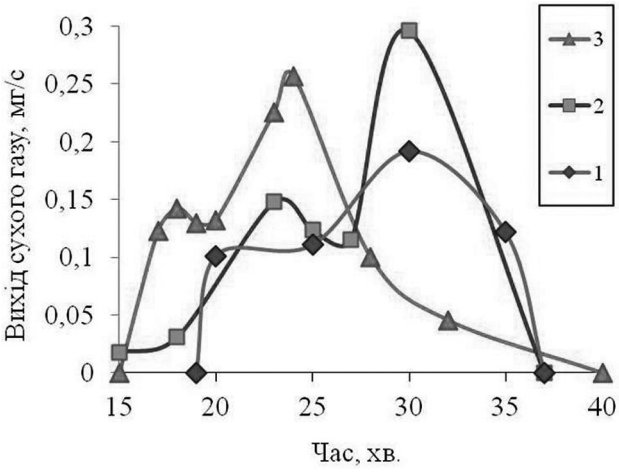


Рис. 6. Вихід сухих газів під час карбонізації суміші поліестеру та бавовни: 1 – без використання каталізаторів, 2 – з використанням Ni-каталізатора, 3 – з використанням Fe-каталізатора

Під час використання Fe-каталізатора збільшено вихід сухих газів після карбонізації на 11,0 мас. %, під час використання Ni-каталізатора – на 19,7 мас. % у порівнянні з карбонізацією без використання каталізаторів.

Без додавання водяної пари зі застосуванням тільки каталізаторів збільшено мольне співвідношення H_2/CO в отриманому газі з 0,25 до 1,02 з використанням Ni-каталізатора і до 1,25 з використанням Fe-каталізатора. В порівнянні з режимом роботи карбонізатора без каталізаторів завдяки використанню залізного та нікелевого каталізаторів збільшено вміст водню в отриманому сухому газі в 3,6 та 2,8 рази, відповідно.

4. Створення та випробування нових видів твердого палива для одержання водню

Склад твердих палив, підготовлених в Інституті фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України, з відходів деревини, полістиролу та поліпропілену показано в табл. 1.

Гідрооксид кальцію використовувався в реакторі карбонізації як джерело водяної пари для конверсії твердого палива й вапна, для зв'язування вуглекислого газу та як каталізатор конверсії летучих сполук [20, 31]. Підготовлене паливо змішувалось з гашеним вапном, яке отримувалось завдяки змішуванню вапна CaO з дистильованої водою. Вапно одержувалось як результат кальцинування шкарлупи курячих яєць.

В результаті досліджень, виконаних співробітниками університетів Лісабону (Португалія) та Страсбурга (Франція), сорбентів вуглекислого газу з ракушок двостулкового молюску, куколю звичайного, краба, каракатиці, устриці, мідії, гребінцю, равлику та шкарлупи яєць [32] встановлено, що шкарлупа яєць за швидкістю карбонізації та кальцинування є однією з найкращих речовин для отримання поглинача CO_2, тому її було обрано як вихідну сировину для проведення експериментальних досліджень. Склад вихідної речовини після кальцинування шкарлупи яєць впродовж однієї години за температури 850 °C становив, мас. %: CaO – 98,2, MgO – 1,8. З 40 г вихідної речовини одержувалось 24,4 г оксидів кальцію та магнію.

Під час досліджень на установці карбонізації твердих відходів використано нові каталізатори конверсії летучих ІФХ НАНУ. Одним зі шляхів оптимізації створених каталізаторів є можлива заміна масивного нікелю на наночастинки нікелю або заліза. Наночастинки металів та їх оксидів з розмірами в діапазоні 1–20 нм використовуються в різних областях хімії, оскільки саме для таких наночастинок можуть проявлятися екстремальні властивості [33–37]. Наночастинки мають підвищену реакційну здатність, що обумовлює їхній вплив на швидкість хімічних реакцій. Наприклад, наночастинки оксидів металів є ефективними і селективними каталізаторами реакцій глибокого і парціального окиснення, а також процесів каталітичного очищення [38–41].

Наночастинки заліза було синтезовано шляхом розкладання олеату заліза (II) в органічних розчинниках в інертній атмосфері. Наночастинки мали складну форму і складались з декількох наночастинок меншого розміру. В процесі синтезу спочатку утворювались наночастинки невеликого розміру, які в подальшому агломерувались. Розмір частинок каталізатора становив 20,0–26,0 нм. Середній розмір наночастинок становив 23,2 нм. Вміст наночастинок заліза в суміші з відходами деревини та поліпропілену 10 мас. %. Вихідна фаза – Fe_3O_4. Середній розмір наночастинок – 23,2 нм. Питома поверхня – 151 $м^2/г_{МЕ}$.

Наночастинки нікелю було синтезовано шляхом розкладання олеату нікелю (II) в органічних розчинниках в інертній атмосфері. Середній розмір частинок нікелю становив 12,6 нм. Наночастинки мали складну форму, і вони не були агломеровані. Розмір частинок нікелю характеризувався гаусовською формою розподілу. Вміст наночастинок нікелю в суміші з відходами деревини та полістиролу 10 мас. %. Питома поверхня наночастинок – 212 $м^2/г_{МЕ}$.

В табл. 6 наведено експериментальні дані щодо складу отриманого сухого газу після конверсії різних сумішей палив з використанням каталізаторів.

Збільшення вмісту водню в одержаному газі забезпечувалось як завдяки збільшенню вмісту водню у вихідних сумішах, так і процесу каталітичного парового риформінгу. В разі використання суміші деревини, полістиролу та гашеного вапна вміст водню в суміші становив 3,5 мас. %.

Таблиця 6.

Експериментальні дані щодо складу отриманого сухого газу після конверсії різних сумішей палив та каталізаторів

Суміш твердих органічних відходів	H_2	CO	CH_4	C_nH_m	CO_2
	об. %				
Деревина, полістирол, гашене вапно (9,75/9,75/80,5 мас. %)	39,4	6,0	4,6	49,9	0,1
Деревина, поліпропілен, гашене вапно (10,1/10,1/79,8 мас. %)	47,6	12,6	8,0	31,1	0,7
Деревина, поліпропілен, гашене вапно, залізний каталізатор (10,5/10,5/76,7/2,3 мас. %)	61,6	3,5	11,7	22,4	0,8
Деревина, поліпропілен, гашене вапно, нікелевий каталізатор (10,5/10,5/76,7/2,3 мас. %)	82,1	1,6	14,3	1,3	0,7

В разі використання сумішей деревини, поліпропілену, гашеного вапна та наноструктурованих каталізаторів вміст водню в сумішах становив 4,0 мас. %. В результаті конверсії суміші деревини, поліпропілену, оксиду нікелю та гідроксиду кальцію отримано технічний водень – газ з вмістом водню більше 80 об. % (82,1 об. %). На рис. 7 показано порівняння виходу сухого газу з суміші деревини, поліпропілену (ПП) та гашеного вапна без використання та з використанням залізного та нікелевого каталізаторів.

Вихід сухого газу з суміші деревини, поліпропілену та гашеного вапна становив 217,3 мл з 1,668 г палива (130,3 мл/г палива). Вихід сухого газу з суміші деревини, поліпропілену, гашеного вапна та залізного каталізатора становив 271,5 мл з 1,949 г палива (139,3 мл/г палива). Вихід сухого газу з суміші деревини, поліпропілену, гашеного вапна та нікелевого каталізатора становив 501,4 мл з 1,88 г палива (266,7 мл/г палива). В табл. 7 наведено вихід водню з твердих палив.

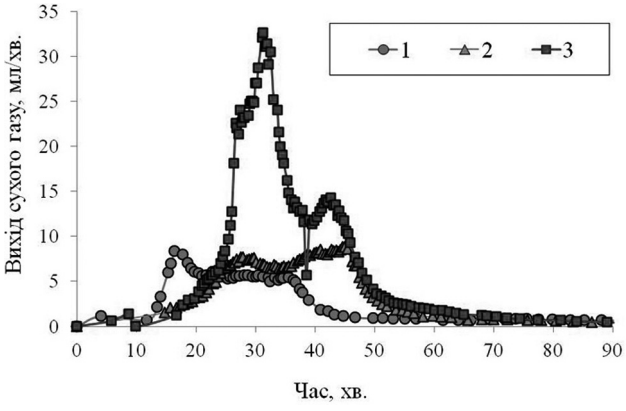


Рис. 7. Порівняння виходу сухого газу з суміші деревини, поліпропілену та гашеного вапна: 1 – без використання Ni- та Fe- каталізаторів, 2 – з використанням Fe-каталізатора, 3 – з використанням Ni-каталізатора

Таблиця 7.

Вихід водню з твердих палив

Суміш твердих органічних відходів	Вихід водню, мл/г палива
Деревина, полістирол, гашене вапно (9,75/9,75/80,5 мас. %)	44,12
Деревина, поліпропілен, гашене вапно (10,1/10,1/79,8 мас. %)	62,02
Деревина, поліпропілен, гашене вапно, залізний каталізатор (10,5/10,5/76,7/2,3 мас. %)	85,81
Деревина, поліпропілен, гашене вапно, нікелевий каталізатор (10,5/10,5/76,7/2,3 мас. %)	218,96

5. Принципова схема пілотної установки для виробництва водню та вугілля з високою теплотою згоряння

Розроблену принципову схему пілотної установки для отримання висококалорійного вугілля та водню показано на рис. 8 [42, 43].

Тверді органічні відходи 1 та вапняк 2 завантажуються в частину I карбонізатора. Необхідне для проведення карбонізації тепло забезпечується завдяки використанню теплоти згоряння технологічного газу 5. В камеру згоряння надходить повітря 6 та технічний газ 5, який надходить з ємності технологічного газу IV. Суміш вугілля та твердих продуктів реагування вапняку надходить на розділення в розділювач III. Отримане висококалорійне вугілля 3 може бути використане для подальшого використання в енергетиці, металургії та хімічній промисловості. Продукти реагування вапняку 4 можуть бути використані в будівельній промисловості.

Отриманий в частині I карбонізатора газ надходить в частину II карбонізатора з каталізатором для конверсії летучих сполук. Отриманий технологічний газ через ємність технологічного газу IV надходить в систему очищення від шкідливих сполук V. В системі V видаляються сполуки сірки та азоту. В реакторі водяного зсуву VI відбувається збільшення вмісту водню завдяки конверсії CO водяної парою. Водяна пара 10 виробляється завдяки

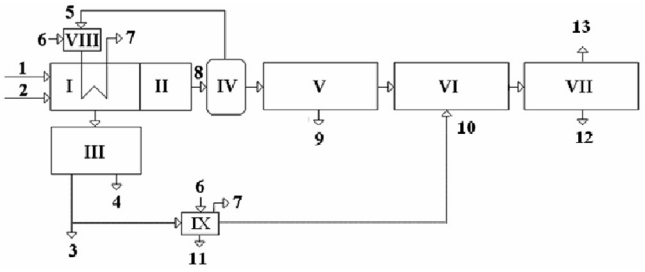


Рис. 8. Принципова схема пілотної установки для отримання водню та висококалорійного вугілля з органічних відходів: I – частина карбонізатора для отримання вугілля, II – частина карбонізатора для отримання газу з високим вмістом водню, III – розділювач, IV – ємність технологічного газу, V – система очищення газу, VI – реактор водяного зсуву, VII – система абсорбції CO2, VIII – камера згоряння, IX – паровий котел; 1 – тверді органічні відходи, 2 – вапняк, 3 – вугілля, 4 – тверді продукти реагування вапняку, 5 – технологічний газ, 6 – повітря, 7 – продукти згоряння, 8 – технологічний газ, 9 – сполуки сірки та азоту, 10 – водяна пара, 11 – зола, 12 – водень, 13 – вуглекислий газ

спалюванню частини отриманого вугілля 3 в паровому котлі IX. В системі абсорбції CO_2 VII відбувається отримання водню 12 та CO_2 13.

Висновки

1. Актуальність використання процесів гетерогенно-каталітичної конверсії твердих органічних відходів обумовлена, насамперед, необхідністю зниження вмісту смол та збільшення вмісту водню в одержаних газах

2. Конкурентоздатність новітніх технологій конверсії твердих органічних відходів забезпечується завдяки низькій вартості відходів та комплексному виробництву різних цінних продуктів (водню, вугілля, електричної енергії, рідинних сполук, замінників природного газу та ін.).

3. В результаті експериментальних досліджень на експериментальній установці карбонізації твердих органічних відходів з керамічним реактором встановлено температури початку інтенсивного виходу летучих та вихід сухого вугілля з твердих побутових відходів (бавовняної тканини, паперу, поліетилентерафталату, суміші поліестеру та бавовни), промислових твердих відходів (виробництва олії з соняшника та цукру з цукрової тростини, лігніну та донного мулу аераційної станції).

4. Попереднє просочення зразків 5 % водним розчином H_3PO_4 дозволило збільшити вихід сухого вугілля з бавовняної тканини в 1,55 рази, а з паперу – в 1,50 рази. Вихід деревного вугілля збільшено: в 1,1 рази після просочення лушпиння 0,2 % водним розчином CaO, в 1,3 рази – 5 % водним розчином NaOH, в 1,8 рази – 5 % водним розчином H_3PO_4 у порівнянні з виходом вугілля з чистого зразку. Отримані зразки вугілля з відходів бавовняної тканини, лушпиння соняшнику та лігніну (після попереднього просочення 5 % водним розчином H_3PO_4) використано на установці для досліджень паливних елементів для отримання синтез-газу з вмістом водню до 81,4, 74,3 та 69,7 об. %, відповідно.

5. З використанням нового пористого нікелевого каталізатора Індійського інституту нафти для конверсії летучих речовин, отриманих після карбонізації лушпиння соняшника, вироблявся сухий газ з вмістом водню до 52 об.% (з теплотою згоряння 8,4–12,8 МДж/нм^3) і деревне вугілля (з теплотою згоряння 20,34 МДж/кг).

6. Під час карбонізації тканини з поліестеру (65 мас. %) та бавовни (35 мас. %) спостерігався стадійний процес карбонізації природного $(C_6H_{10}O_5)_n$ та синтетичного полімерів (C10H8O4)n з одержанням вугілля з теплотою згоряння 30,2 МДж/кг.

7. Тканина з поліестеру та бавовни є матеріалом з низькою гігроскопічністю. Тому основним джерелом водню в процесі каталітичного парового риформінгу летучих сполук тканини з поліестеру та бавовни є водяна пара термохімічного перетворення, що утворюється в процесі карбонізації твердих органічних відходів.

8. Для збільшення вмісту водню в газоподібних продуктах конверсії суміші поліестеру та бавовни використано наноструктурований Ni-каталізатор Індійського інституту нафти та Fe-каталізатор Інституту фізичної хімії ім. Б.В. Писаржевського НАНУ. В порівнянні з режимом роботи карбонізатора без каталізаторів завдяки використанню залізного та нікелевого каталізаторів збільшено вміст водню в отриманому сухому газі в 3,6 та 2,8 рази, відповідно.

9. Створено та випробувано нові види твердого палива для одержання водню, в яких гідроксид кальцію використовується як джерело водяної пари і вапна, поглинач вуглекислого газу (та інших шкідливих сполук), а також як каталізатор конверсії летучих сполук. Використання тільки гідроксиду кальцію в сумішах відходів деревини з полістиролом та відходів деревини з поліпропіленом дозволило одержати газ з вмістом водню 39,4 та 47,6 об. %, відповідно. Подальше збільшення вмісту водню до 61,6 об. % та 82,1 об. % після карбонізації відходів деревини та поліпропілену забезпечувалось завдяки додаванню 10 мас. % залізного та нікелевого каталізаторів.

10. Розроблено принципову схему пілотної установки одержання водню та висококалорійного вугілля з твердих органічних відходів.

11. Результати проведених експериментальних досліджень використано під час створення в Індійському інституті нафти експериментальної та пілотної установок карбонізації твердих органічних відходів [44].

12. Одержані результати досліджень з отримання водню гетерогенно-каталітичною конверсією твердих органічних відходів буде використано під час створення пілотної установки для одержання водню та висококалорійного вугілля в Україні.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. *Dayton D. A Review of the Literature on Catalytic Biomass Tar Destruction. Milestone Completion Report. Golden (USA): NREL. – 2002. – 33 p.*

2. *Singh R.N., Singh S.P., Balwanshi J.B. Tar removal from Producer Gas: A Review. // Research Journal of Engineering Sciences. – 2014. – **3**, No 10. – P. 16-22.*

3. *Abu El-Rub Z., Bramer E. A., Brem G. Review of Catalysts for Tar Elimination in Biomass Gasification Processes // Ind. Eng. Chem. Res. – 2004. – **43**, No 22. – P. 6911-6919.*

4. *Yung M.M., Jablonski W.S., and Magrini-Bair K.A. Review of Catalytic Conditioning of Biomass-Derived Syngas // Energy & Fuels. – 2009. – **23. –** P. 1874–1887.*

5. *Demirbas A. Yields of hydrogen of gaseous products via pyrolysis from selected biomass samples // Fuel. – 2001. – **80**, No 13. – P. 1885-1891.*

6. *Artetxe M., Lopez G., Amutio M., Elordi G., Bilbao J., Olazar M. Light olefins from HDPE cracking in a two-step thermal and catalytic process // Chemical Engineering Journal. – 2012. – **207–208**. – P. 27-34.*

7. *Cornelyssen T., Jans M., Stals M. et al. Flash co-pyrolysis of biomass: The influence of biopolymers // Journal of Analytical Applied Pyrolisis – 2009. – **85**, No 1-2 – P. 87-97.*

8. *Brebu M., Ucar S., Vasile C., Yanik J. Co-pyrolysis of pine cone with synthetic polymers // Fuel. – 2010. – **89**. – P. 1911-1918.*

9. *Pinto F., Franco C., Andre R.N., Miranda M., Gulyurtlu I., Cabrita I. Co-gasification study of biomass mixed with plastic wastes // Fuel. – 2002. – **81**. – P. 291-297.*

10. *Wu C., Wang Z., Dupont V., Huang J., Williams P.T. Nickel-catalysed pyrolysis/gasification of biomass components // J. Anal. Appl. Pyrol. – 2013. – **99**. – P. 143-148.*

11. *Muangrat R., Onwudili J.A., Williams P.T. Influence of alkali catalysts on the production of hydrogen-rich gas from the hydrothermal gasification of food processing waste // Appl. Catal., B. – 2010. – **100**. – P. 440-449.*

12. *Puoppolo G., Ammendola P., Chirone R., Miccio F. H_2-rich syngas production by fluidized bed gasification of biomass and plastic fuel // Waste Management. – 2012. – **32**, No 4. – P. 724-732.*

*13. Liu W.W., Hu C.W., Yang Y. et al. Study on the effect of metal types in (Me)-AI-MCM-41 on the mesoporous structure and catalytic behavior during the vapor-catalyzed co-pyrolysis of pubescens and LDPE // Applied Catalysis B: Environmental. – 2013. – **129.** – P. 202–213.*

*14. Wu C., Wang Z., Dupont V. et al. Nickel-catalysed pyrolysis/ gasification of biomass component // Journal of Analytical and Applied Pyrolisys. – 2013. – **99.** – P.143-148.*

*15. Muangrat R., Onwudili J.A., Williams P.T. Influence of alkali catalysts on the production of hydrogen-rich gas from the hydrothermal gasification of food processing waste // Applied Catalysis B: Environmental. – 2010. – **100**, No 3-4. – P. 440–449.*

*16. Wu C., Wang L., Williams P.T. Hydrogen production from biomass gasification with Ni/MCM-41 catalyst: Influence of Ni content // Applied Catalysis B: Environmental. – 2011. – **108–109.** – P. 6–13.*

*17. Basagiannis A.C., Verykios X.E. Catalytic steam reforming of acetic acid for hydrogen production // International Journal of Hydrogen Energy. – 2007. – **32**, No 15. – P. 3343-3355.*

*18. Srinakruang J., Sato K., Vitidsant T., Fujimoto K. A highly efficient catalyst for tar gasification with steam // Catalysis Communication. – 2005. – **6**, No 6. – P. 437–440.*

*19. Alvarez J., Kumagai S., Wu C. et al. Hydrogen production from biomass and plastic mixtures by pyrolysis-gasification // International Journal of Hydrogen Energy. – 2014. – **39**, No 21. – P. 10883–10891.*

*20. Tongamp W., Zhang Q., Saito F. Hydrogen generation from polyethylene by milling and heating with Ca(OH)2 and Ni(OH)2 // International Journal of Hydrogen Energy. – 2008. – **33**, No 15. – P. 4097–4103.*

21. Дудник А.Н., Стрижак П. Е., Синха А.К., Сингх Б., Трипольский А.И., Соколовская И.С., Фаруки С.А. Карбонизация твердых органических отходов с использованием никелевого и железного катализаторов // Альтернативные источники сырья и топлива: сб. науч. тр., Нац. акад. наук Беларуси, Ин-т химии новых материалов; науч. ред. В. Е. Агабеков, К. Н. Гусак, Ж. В. Игнатович. – Минск: Беларуская навука. – 2014. – Вып. 1. – С. 211–225.

22. Дудник О.М., Соколовська І.С., Донець В.В. Визначення характеристик двостадійної конверсії // Тези доповідей науково-звітної сесії "Водень в альтернативній енергетиці та новітніх технологіях, 7 грудня 2011 р., Київ. – К.: НАН України. – 2011. – С. 31.

*23. Дудник О.М., Соколовська І.С., Стрижак П.Е., Трипольський А.І., Калішин Е.Ю. Вугілля та горючий газ з твердих органічних відходів // Новини енергетики. – 2015. – № **3**. – С. 28–30.*

*24. Дудник А.Н., Стрижак П.Е., Соколовская И.С., Трипольский А.И., Калишин Е.Ю., Донец В.В. Изучение процесса карбонизации лузги подсолнечника // Современная наука: идеи, исследования, результаты, технологии. Сборник научных статей. – 2011. – **8,** № 3 – С. 74–78.*

25. Дудник А.Н., Стрижак П.Е., Трипольский А.И., Соколовская И.С., Калишин Е.Ю. // Сборник тезисов докладов Международной научно-технической конференции "Энергоэффективность-2012", 29 мая – 1 июня, 2012, Санкт-Петербург, Россия. – 2012. – С. 48–49.

26. Дудник О.М., Соколовська І.С. Дослідження процесів конверсії летучих біомаси та органічних відходів в синтез-газ та водень з використанням каталітичних процесів розкладання вуглеводнів // Тези доповідей звітної сесії "Водень в альтернативній енергетиці та новітніх технологіях", 13 грудня, 2012, м. Київ. – К.: НАН України. – 2012. – С. 27.

*27. Дудник О.М., Стрижак П.Е., Трипольский А.И., Соколовская И.С., Калишин Е.Ю. Конверсия твердых органических отходов с использованием микроканального реактора // Современная наука: исследования, идеи, результаты, технологии. Сборник научных статей. – 2012. – **11**, № 3. – С. 80–83.*

28. Dudnyk O.M., Sokolovska I.S. Conversion of Ukrainian Low Grade Solid Fuels with CO2 Capture // Coal-Energy, Environment and Sustainable Development. Proceeding of Twenty-Seventh Annual International Pittsburgh Coal Conference. – 2010. – Paper 22-2. – 22 p.

29. Dudnyk O.M., Sinha A.K., Singh B., Stryzhak P., Trypolsky A., Farooqui S.A., Sokolovska I. Carbonization of polyester and cotton cloth for production of the gas with high hydrogen content // Proceeding of 7th International Symposium on Feedstock Recycling of Polymeric Materials (7th ISFR 2013), New Delhi, India, 23-26 October 2013. – New Delhi: CSIR Indian Institute of Petroleum. – 2013, Paper CT 19. – 2 p.

30. Трипольский А.И., Калишин Е.Ю., Дудник А.Н. Каталитическая конверсия летучих продуктов переработки твердого возобновляемого сырья // Тезисы докладов V Международной научно-технической конференции "Альтернативные источники сырья и топлива", 26-28 мая 2015 г., Минск, Беларусь. – 2015. – С. 26.

31. Дудник О.М., Соколовська І.С. Створення нових модифікованих екологічно чистих твердих палив з використанням біомаси та органічних відходів для одержання водню // Тези доповідей науково-звітної сесії "Водень в альтернативній енергетиці та новітніх технологіях". – К.: НАН України. – 2014. – С. 27.

*32. Castilho S., Kiennemann A., Pereira M. F. C., Dias A. P. S. Sorbents for CO2 capture from biogenesis calcium wastes // Chemical Engineering Journal. – 2013. – **226.** – P. 146-153.*

*33. Bezemer G. L., Bitter J.H., Herman P., et al. Cobalt particle size effects in the Fischer-Tropsch reaction studied with carbon nanofiber supported catalysts // J. Amer. Chem. Soc. – 2006. – **128**, N 12. – P. 3956–3964.*

*34. Стрижак П.Е. Наноразмерные эффекты в гетерогенном катализе//Теорет. и эксперим. химия. – 2013. – **49**, № 1. – С. 1–20.*

*35. Бычко И.Б., Калишин Е.Ю., Стрижак П.Е. Влияние размера нанесенных на УНТ наночастиц железа на их активность и селективность в процессе гидрирования кротонового альдегида // Теорет. и эксперим. химия. – 2012. – **48**, № 6. – С. 179–183.*

36. Стрижак П.Е., Трипольский А.И., Космамбетова Г.Р., Диденко О.З., Гурник Т.Н. Геометрический и электронный подходы к размерным эффектам в гетерогенном катализе // Кинетика и катализ. *– 2011. – № **1**. – С. 131–142.*

*37. Патриляк К.И., Патриляк Л.К., Коновалов С.В. Термодинамический подход к прогнозированию влияния размерного фактора на свойства наноструктур // Теорет. и эксперим. химия. – 2013. – **49**, № 1. – С. 32–36.*

*38. Орлик С.Н., Канцерова М.Р., Шашкова Т.К., Губарени Е.В., Чедрик В.И., Соловьев С.А. 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.*

*39. Didenko O.Z., Kosmambetova G.R., Strizhak. P.E. Size effect in CO oxidation over magnesia-supported ZnO nanoparticles // J. of Mol. Catal. A: Chemical. – 2011. – **335**, N 1–2. – P. 14–23.*

*40. Столярчук И.Л., Долгих Л.Ю., Василенко И.В., Пятницкий Ю.И., Стрижак П.Е. Катализ парового риформинга этанола наноразмерным ферритом марганца для получения водорода // Теорет. и эксперим. химия. – 2012. – **48**, № 2. – С. 119–123.*

41. Josî A.R., Marcos F.-G. Synthesis, Properties, and Applications of Oxide Nanomaterials. – New Jersey: Willey, 2007. – P. 718.

42. Дудник О.М. Современные процессы получения водорода, используя энергию угля и биомассы // Сборник тезисов докладов Международной научно-технической конференции "Энергоэффективность-2012", 29 мая – 1 июня, 2012, Санкт-Петербург, Россия. – 2012. – С. 45–47.

43. Дудник О.М. Розробка процесів та технологічних схем конверсії українського вугілля, деревини та органічних відходів / Монографія "Сучасні розробки Інституту вугільних енерготехнологій Національної академії наук України для теплової енергетики" // О.Ю. Майстренко, Ю.П. Корчевой, О.І. Топал, М.В. Чернявський, І.А. Вольчин, Н.І. Дунаєвська, О.М. Дудник. – Київ: ГНОСИЗ, 2014. – Розділ 5.3. – С. 189–214.

44. Act of Introduction of the Research Results in the Indian Institute of Petroleum, Dehradun (India): Indian Institute of Petroleum. – 2015. – 1 p.

ОДЕРЖАННЯ ВОДНЮ ШЛЯХОМ ПАРОВОГО РИФОРМІНГУ БІОЕТАНОЛУ НА НАНОРОЗМІРНИХ ФЕРИТАХ ШПІНЕЛЬНОЇ СТРУКТУРИ

Зменшення нафтових ресурсів та проблеми оточуючого середовища, які виникають при їх спалюванні, викликають необхідність створення відновлюваних та чистих альтернативних енергетичних джерел, які незалежні від викопних палив. Одержання водню з відновлюваної сировини розглядається як перспективна чиста технологія. Найважливіші методи одержання водню (паровий риформінг метану та електроліз води) супроводжуються прямо або побічно генерацією CO_2. Для реалізації всіх переваг водневої економіки, водень має бути одержаним з біомаси, що є відновлюваним та нейтральним відносно CO_2 джерелом енергії.

Риформінг одержаного з біомаси етанолу (біоетанолу) є важливим та актуальним напрямком досліджень для одержання водню. Біоетанол є перспективною вихідною сировиною, оскільки він доступний, має низьку токсичність, легко зберігається та транспортується. На додаток біоетанол має важливі переваги з екологічної точки зору, оскільки не містить металів та не виділяє забруднюючих газів (SO_x, NO_x та ін.).

Мета даної роботи полягала в розвитку фізико-хімічних основ створення нових ефективних каталізаторів парового риформінгу рідких оксигенатів (етанолу та вищих спиртів) – продуктів переробки біомаси для нових технологій отримання водню, що базуються на використанні відновлюваної біосировини.

Згідно з оглядами [1–4] останнім часом проводяться інтенсивні дослідження парового риформінгу етанолу (ПРЕ)

$C_2H_5OH + 3H_2O = 2CO_2 + 6H_2$, $\Delta H^o_{298} = 173{,}4$ кДж·моль$^{-1}$ (1)

з метою отримання водню для його подальшого використання як моторного палива або в паливних комірках При відсутності побічних продуктів 50% водню може бути отримано з води, решта 50% – з етанолу. Водень, який одержується в процесі ПРЕ, є відновлюваним джерелом енергії, оскільки етанол може бути отриманий переробкою рослинної сировини – біомаси. Найбільш поширеною і давно освоєною технологією отримання етанолу є ферментативна переробка цукру і крохмалю, в результаті якої утворюється водно-спиртова суміш (~12–15 об.% етанолу), яка називається в літературі біоетанолом. Однак, крохмаль і цукор належать до харчових продуктів, нестача яких для багатьох країн є не менш гострою проблемою, ніж енергетична. Тому останнім часом розробляється більш складна технологія отримання біоетанолу, яка базується на переробці відходів сільськогосподарського виробництва (соломи, деревних стружок і т.п.). В цілому одержання біоетанолу – ретельно досліджуваний процес і він постійно оптимізується. Важливо також зазначити, що весь цикл від росту рослин до парової конверсії біоетанолу можна розглядати як замкнутий по CO_2, оскільки CO_2, який виділяється в реакції (1), поглинається підчас росту рослин. Тому дана технологія не призводить до збільшення концентрації вуглекислого газу в атмосфері.

Ще однією перевагою процесу є теоретична можливість отримання 100%-ного виходу водню при досить низьких температурах. Про це свідчать наведені нижче термодинамічні розрахунки.

Термодинаміка парового риформінгу етанолу

Термодинамічні розрахунки проводили при використанні констант рівноваги, K_p, для окремих реакцій ПРЕ як функції температури, T:

$$\ln K_p = AT^{-1} + B\ln T + CT + DT^2 + E \qquad (2)$$

Числові значення коефіцієнтів A, B, C, D і E знаходили з використанням термодинамічних параметрів [5] для температур 500, 700 та 900 K. Склад реакційної суміші для заданих умов ПРЕ знаходили за допомогою програми, детально описаної в роботі [6]. Всі розрахунки проведені для атмосферного тиску.

На рис.1 наведено температурні залежності рівноважного виходу водню, $Y_{H2,eq}$, при різних складах вихідної водно-спиртової суміші. Тут і нижче приймається, що 100%-ий вихід водню відповідає утворенню 6 молей H2 з 1 моля вихідного етанолу відповідно до стехіометрії реакції (1). Як видно, для біоетанолу (H_2O/C_2H_5OH = 19) 100%-ний вихід водню досягається вже біля 150 °C, при зменшенні відношення вода/етанол температура досягнення 100%-ного виходу настає при більш високих температурах (рис. 1 а).

В процесі ПРЕ протікає ряд побічних реакцій, що впливає на вихід водню. Основні з цих реакцій наступні:

$C_2H_5OH = CH_3CHO + H_2$, $\Delta H^o_{298} = 68{,}5$ кДж·моль$^{-1}$ (3)

$CH_3CHO + 3H_2O = 2CO_2 + 5H_2$, $\Delta H^o_{298} = 104{,}9$ кДж·моль$^{-1}$ (4)

$CH_3CHO + H_2O = 2CO + 3H_2$, $\Delta H^o_{298} = 187{,}2$ кДж·моль$^{-1}$ (5)

$CO + H_2O = CO_2 + H_2$, $\Delta H^o298 = -41{,}2$ кДж·моль$^{-1}$ (6)

$CH_3CHO = CO + CH_4$, $\Delta H^o_{298} = -19{,}1$ кДж·моль$^{-1}$ (7)

$CO + 3H_2 = CH_4 + H_2O$, $\Delta H^o_{298} = 206{,}3$ кДж·моль$^{-1}$ (8)

$$2CH_3CHO + H_2O = CH_3COCH_3 + CO_2 + 2H_2,$$
$$\Delta H^o_{298} = -36{,}6\ кДж\cdot моль^{-1} \quad (9)$$

$$C_2H_5OH = C_2H_4 + H_2O, \quad \Delta H^o298 = 45{,}3\ кДж\cdot моль^{-1} \quad (10)$$

Протікання ПРЕ тільки по реакціях (3) і (4), тобто з проміжним утворенням ацетальдегіду, призводить до практично таких же виходів водню, що і для прямої реакції (1), оскільки в цьому випадку рівноважний вміст ацетальдегіду в продуктах реакції вкрай малий: його максимальне значення становить 0,8% при 300 °С для стехіометричної суміші етанолу і води і 0,01% при 100°С для біоетанолу ($C_2H_5OH : H_2O = 1 : 19$). Протікання реакцій, в яких утворюються всі побічні продукти (схема реакцій (3) – (10)), призводить до зниження рівноважного виходу водню, при цьому в тим більшій степені, чим менше відношення вода/етанол (рис.1 б).

На рис. 2 наведені рівноважні значення концентрацій продуктів реакцій (3) – (10) і виходу водню в залежності від температури. У всьому діапазоні температур рівноважна ступінь перетворення етанолу дорівнює 100%; рівноважні концентрації ацетальдегіду, ацетону та етилену малі і ними можна знехтувати. При використанні біоетанолу (рис. 2 а) максимальний вихід водню, 95,3%, досягається при 600 °С, рівноважні концентрації H_2, CO_2, CO і CH_4 складають 74,10%, 22,65%, 3,14% і 0,12%, відповідно; при використанні стехіометричної суміші (рис. 2б) максимальний вихід водню, 74,7%, досягається при 800 °С, концентрації H_2, CO_2, CO і CH_4 складають 69,16%, 7,86%, 22,85% і 0,13%, відповідно.

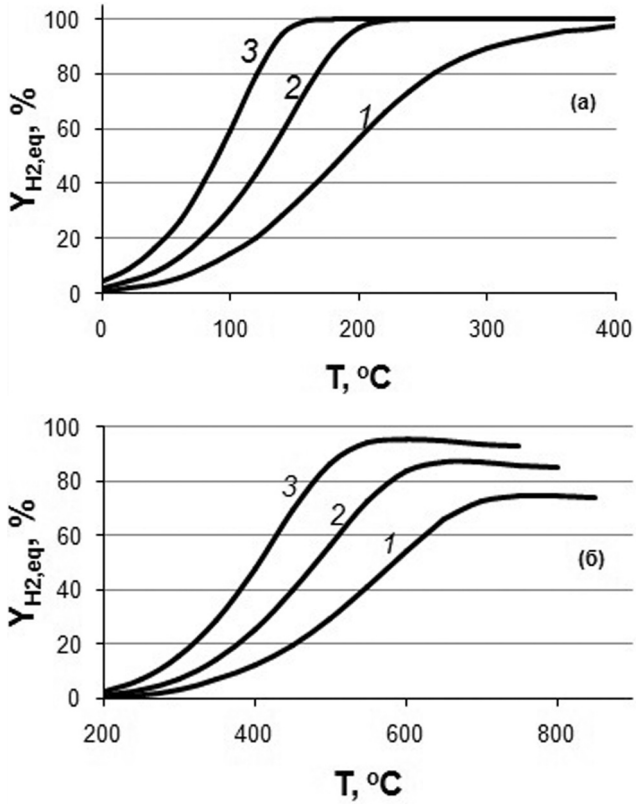


Рис. 1. Температурні залежності рівноважного виходу водню а – в реакції (I), б – розраховані за рівняннями (3) – (10): 1 – H_2O/C_2H_5OH = 3 – стехіометрична суміш; 2 – H_2O/C_2H_5OH = 8; H_2O/C_2H_5OH = 19 –біоетанол

Однак, ці параметри можуть бути покращені, якщо, наприклад, каталізатор не прискорює реакцію (5), що йде з утворенням CO, і реакцію водяного зсуву (6). Це призведе до відсутності в продуктах реакції CO, який може бути небажаною домішкою в водні. Найбільш сприятливий шлях реакції з термодинамічної точки зору полягає в перетворенні етанолу в водень і CO_2 без проміжного утворення в газовій фазі CO і CH_4, тобто коли всі перетворення в цільові продукти (CO_2 і H_2) відбуваються на поверхні каталізатора і зворотна реакція водяного зсуву не протікає.

На багатьох каталізаторах відбувається утворення відкладень вуглецю. Типовими реакціями їх утворення є реакції Будуара, крекінгу метану і реакція, зворотна реакції газифікації вугілля водяною парою, відповідно:

$$2CO = CO_2 + C, \Delta H^o298 = -172{,}5\ кДж\cdot моль^{-1} \quad (11)$$

$$CH_4 = 2H_2 + C, \Delta H^o298 = 74{,}9\ кДж\cdot моль^{-1} \quad (12)$$

$$CO + H_2 = H_2O + C, \Delta H^o298 = -131{,}4\ кДж\cdot моль^{-1} \quad (13)$$

Розрахунки показали, що при фіксованих складах вихідної реакційної суміші вуглець з'являється при знижених температурах (для стехіометричної суміші вода-етанол при температурах нижче 236 °С).

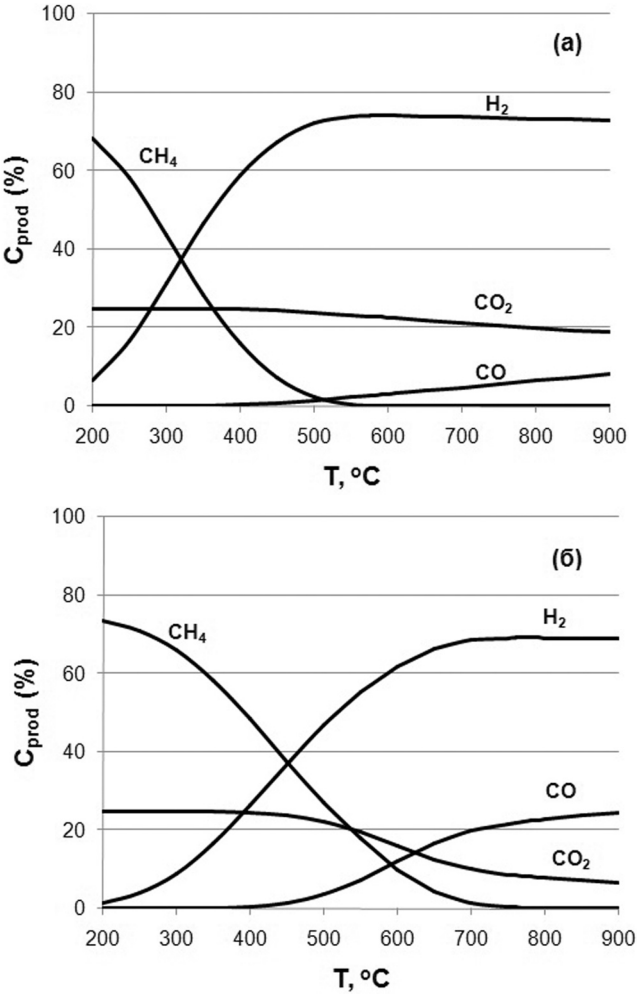


Рис. 2. Температурні залежності рівноважних концентрацій продуктів ПРЕ при $C_2H_5OH:H_2O$ = 1:19 – біоетанол (а) і $C_2H_5OH:H_2O$ = 1:3 – стехіометрична суміш (б).

Більшість досліджень ПРЕ проведено на нанесених металічних каталізаторах [1–4]. Найчастіше використовуються благородні (Rh, Pt, Pd, Au, Ag) та перехідні (Ni, Co, Cu) метали на оксидних носіях (Al_2O_3, ZnO, ZrO_2, CeO_2). Лише в обмеженій кількості робіт використовувались каталізатори інших типів, серед них – складні оксиди перехідних металів [7–12]. Авторами [7] показана висока активність та стабільність алюмінату нікелю зі структурою шпінелі $NiAl_2O_4$ в паровому риформінгу етанолу при 550 °С; кристалічна структура $NiAl_2O_4$ залишалася практично незмінною в умовах реакції, тоді як досліджені в цій же роботі складні оксиди $NiMn_2O_4$ та $NiFe_2O_4$ в різній степені відновлювались в ході процесу. Припускається [7], що каталітичний вплив усіх досліджених каталізаторів визначається металічним Ni, який генерується в умовах процесу. Високу конверсію етанолу в ПРЕ при 500 °С демонстрували шпінелі $M^{II}Al_2O_4$ (M = Cu, Zn, Ni), досліджені в роботі [8]. Каталізатори на основі складних оксидів іншого типу – перовскітів La_2NiO_4, $LaFe_yNi_{1-y}O_3$ и $LaCo_{1-x}Zn_xO_3$ – також виявились досить активними та селективними в процесі ПРЕ, хоча в ході каталізу спостерігалося руйнування їх структури з утворенням металічного нікелю, сегрегованого на фазі оксиду лантану [9, 10]. Недавно було встановлено [11], що каталізатори ПРЕ, отримані на основі допованого калієм гідротальциту $Co_2Mg_4Al_2(OH)16]CO_3\times4H_2O$ не містять в своєму складі металічного кобальту, тобто каталітичну активність проявляє саме оксидна фаза.

Враховуючи перспективність використання складних оксидних систем для парового риформінгу етанолу, в даній роботі запропоновано та досліджено каталітичні властивості ще одного типу складних оксидів – нанорозмірних феритів зі структурою шпінелі загальної формули $M^{II}Fe_2O_4$ (M = Mn, Co, Ni, Cu).

Вплив складу нанорозмірних феритів MFe_2O_4 (M = Mn, Co, Ni, Cu) шпінельної структури на їх каталітичні властивості в реакції парового риформінгу етанолу

Феритні каталізатори синтезовано термічним розкладом гетероядерних комплексів $[MFe_2O(CH_3COO)_6(H_2O)_3]\times$ $\times2H_2O$ (M = Mn, Co, Ni) по методиці, докладно описаній в [13], що гарантувало точне стехіометричне співвідношення Fe/M = 2 в отриманому фериті. Синтез $CuFe_2O_4$ здійснювали методом співосадження по методиці [14]. Зразки каталізаторів охарактеризовано методами рентгенофазового аналізу, просвічуючої електронної мікроскопії, адсорбції-десорбції азоту, температурно-програмованого відновлення воднем. Каталітичні властивості речовин вивчено в проточному кварцовому реакторі з хроматографічним контролем при 250–700 °С та складі вихідної реакційної суміші $C_2H_5OH : H_2O : N_2 = 1 : 18,5 : 17,5$ (вміст C_2H_5OH відповідав складу біоетанолу, одержаного ферментацією рослинної сировини).

Вихідні зразки каталізаторів являли собою чисті фази феритів, які мають кристалічну структуру типу кубічної шпінелі з параметром елементарної комірки a = 8,4 Å. Розраховані за рівнянням Шеррера для рефлексу (311) розміри кристалітів синтезованих розкладом гетероядерних комплексів вихідних зразків каталізаторів склали 8 нм, що знаходиться у відповідності з даними електронної мікроскопії, які показали аналогічне значення для середнього розміру частинок феритів та вузький розподіл їх за розміром. Методом РФА показано, що в умовах парового риформінгу ферит нікелю повністю відновлювався до металічного заліза і сплаву Fe-Ni, більша частина фериту кобальту відновлювалась до металічного Fe і Fe-Co сплаву. В умовах каталізу також відбувалося відновлення $CuFe_2O_4$ з утворенням металічної міді. На відміну від феритів нікелю, кобальту та міді, кристалічна фаза $MnFe_2O_4$ зберігалась практично повністю, спостерігалося лише укрупнення кристалітів $MnFe_2O_4$. Дані РФА вказують на наявність незначної кількості складного оксиду FeO/MnO, який утворився внаслідок часткового відновлення фериту марганцю. Результати РФА свідчать, що стабільність вивчених феритів в умовах процесу ПРЕ збільшується в наступному ряду: $NiFe_2O_4<CoFe_2O_4<MnFe_2O_4$. Цей ряд співпадає з рядом здатності до відновлення простих оксидів NiO, CoO і MnO [15].

В таблиці 1 представлені температурні залежності конверсії етанолу та селективностей за вуглець-вмісними продуктами і воднем для феритів $M^{II}Fe_2O_4$ (M = Mn, Co, Ni) в процесі парового риформінгу етанолу. Видно, що величина X для $NiFe_2O_4$ та $MnFe_2O_4$ складає 100% при 600 та 650 °С, для $CoFe_2O_4$ конверсія етанолу досягає 84% при 700°С.

При початкових температурах 250–350 °С усі ферити каталізують утворення ацетальдегіду по реакції дегідрування етанолу (3). Починаючи з відносно низьких температур, 300–350 °С, для усіх каталізаторів характерно утворення діоксиду вуглецю, що може бути наслідком перебігу цільової реакції (1) та/або парового риформінгу ацетальдегіду (4). На відміну від інших каталізаторів на $MnFe_2O_4$ в продуктах ПРЕ спостерігається ацетон. Утворення даного продукту, напевно, відбувається за механізмом, який включає альдольну конденсацію ацетальдегіду, як це спостерігається для CeO_2 [16] та деяких інших каталізаторів [17, 18], і може бути виражене сумарним рівнянням (9). При температурах 300 °С і вище у вивченій каталітичній системі спостерігається утворення метану. У відповідності з [19], CH_4 утворюється при декарбонілюванні ацетальдегіду. Приймаючи до уваги відсутність CO в умовах, коли утворюється CH_4 (табл.1), можна припустити наступний механізм утворення метану, у відповідності з яким CO не десорбується в газову фазу, а взаємодіє з киснем поверхні каталізатора, OS, з утворенням CO_2: $CH_3CHO = CH_4 + COS$; $COS + OS = CO_2$. Кисень поверхні поповнюється за рахунок розкладу води: $H_2O = OS + H_2$.

Із даних табл. 1, слідує немонотонний характер температурних залежностей селективностей за деякими продуктами у випадку феритів нікелю та кобальту, що може бути викликано хімічними та структурними змінами даних феритів в ході каталітичної реакції. Перетворення шпінелей в ході ПРЕ, які виражені тим сильніше, чим вища температура процесу, можуть призводити, як показали спостереження, до якісних відмін їх каталітичних властивостей. Зокрема, відмінною особливістю $MnFe_2O_4$, який не зазнає суттєвих структурних змін в умовах парового риформінгу етанолу, являється утворення ацетону з селективністю до 54,5% (табл.1). Однак, ацетон не утво-

рюється на $NiFe_2O_4$ і $CoFe_2O_4$, які не зберігають свою шпінельну структуру в ході каталізу.

Інша відмінна особливість $MnFe_2O_4$ полягає у високій селективності за CO2 (92,5% при 650 °C) та повній відсутності CO аж до 650 °C. Для нікель- та кобальт-вмістних каталізаторів кількість моноксиду вуглецю в продуктах реакції поступово стає домінуючою при збільшенні температури від 550 до 700 °C.

Ефективність вивчених феритів, як каталізаторів процесу ПРЕ, ілюструється даними про температурну залежність виходу водню, приведеними на рис. 3а. Максимальний вихід водню на $MnFe_2O_4$ досягає 94,6% (5,68 моль H_2 на 1 моль вихідного етанолу), на $NiFe_2O_4$ та $CoFe_2O_4$ він складає 39,9% та 53,8%, відповідно (для зручності тут та нижче збережено однакові позначення для зразків до та після каталізу, хоча $NiFe_2O_4$ та $CoFe_2O_4$ зазнавали відновлення в умовах каталітичного процесу). Рівноважне значення Y_{H2}, яке розраховане з урахуванням реакцій (3) – (10), складає 95,8% при 570 °C. Отже, вихід водню на $MnFe_2O_4$ близький до його рівноважного значення. Швидкості утворення водню на $NiFe_2O_4$, $CoFe_2O_4$ та $MnFe_2O_4$ дорівнюють 14,6 (650 °C), 17,4 (700 °C) та 24,5 (650 °C) ммоль·ч$^{-1}$·г$_{кат}^{-1}$, відповідно. Таким чином, ферит марганцю виявляє більш високу активність та селективність в процесі парового риформінгу етанолу в порівнянні з феритами нікелю та кобальту.

Визначенню вмісту вуглецю в зразках після каталізу показало, що для нікель-вмісного каталізатора його величина складає 5,1 ваг.%, тоді як на $MnFe_2O_4$ виявлено тільки слідові кількості вуглецю, а на кобальт-вмісному каталізаторі відкладення вуглецю не зареєстровано. Можливо, вуглецеві відкладення є причиною зменшення виходу водню на $NiFe_2O_4$ при збільшенні температури від 650 до 700 °C (рис. 3а).

На рис. 3б співставлено експериментальні та рівноважні співвідношення оксидів вуглецю $CO/(CO+CO_2)$ в процесі парового риформінгу етанолу на $M^{II}Fe_2O_4$ (M = Mn, Co, Ni), які дозволяють зробити певні висновки про шляхи перетворення етанолу на досліджених каталізаторах. Представлені дані свідчать про те, що (а) реакція водяного зсуву (6) проходить порівняно повільно на усіх досліджених каталізаторах (відношення концентрацій CO та CO_2 далеке від рівноважного) та (б) діоксид вуглецю, а не моноксид вуглецю, є первинним продуктом в ланцюзі перетворень етанолу на $MnFe_2O_4$ (концентрація CO значно нижча рівноважного значення, а при 300–650 °C утворення CO взагалі не спостерігалось). Можливо, CO не десорбується в газову фазу в ході каталізу, а взаємодіє з

Таблиця 1.

Температурні залежності конверсії етанолу (*X*) і селективностей за продуктами в паровому риформінгу етанолу при початкових умовах: 2,7 об.% C_2H_5OH, 50 об.% H_2O (решта – N_2), швидкість потоку 0,17 моль·год$^{-1}$

		Селективність, %					
T, °C	*X*, %	CO	CO_2	CH_4	C_2H_4	CH_3CHO	H_2
Каталізатор $NiFe_2O_4$							
250	2,6	–	–	–	–	100	18,2
300	5,2	–	–	1,0	–	99,0	17,9
350	10,8	–	4,6	2,3	–	93,1	20,6
400	19,4	–	3,5	3,7	–	92,8	19,0
450	48,5	–	1,9	2,7	0,2	95,2	17,8
500	62,8	–	5,2	3,0	1,3	90,5	20,4
550	97,8	14,3	3,3	7,3	2,7	72,4	23,9
600	100	24,3	5,0	6,2	2,3	62,2	30,8
650	100	57,4	2,4	13,9	10,8	15,2	39,9
700	100	59,8	3,1	24,5	10,3	2,3	38,2
Каталізатор $CoFe_2O_4$							
250	8,8	–	–	–	–	100	17,3
300	10,8	–	34,0	0,1	–	65,9	45,4
350	15,1	–	37,2	0,1	0,2	62,5	49,1
400	11,5	–	4,4	0,2	0,4	95,0	22,0
450	15,9	–	12,9	0,5	0,4	86,2	28,7
500	12,6	–	16,0	0,6	0,9	82,5	31,7
550	13,5	–	6,3	0,7	0,9	92,1	22,8
600	27,3	20,2	3,4	3,0	2,4	71,0	29,0
650	47,7	50,0	8,2	4,7	2,8	34,3	48,2
700	84,0	84,8	7,7	3,8	1,9	1,8	64,1
Каталізатор $MnFe_2O_4$*							
300	0,64	–	51,3	0,2	5,3	43,1	59,6
350	1,50	–	66,8	0,1	8,2	24,9	72,2
400	14,3	–	37,9	0,1	5,8	1,7	44,9
450	26,5	–	48,6	0,2	5,4	1,4	54,6
500	45,6	–	59,9	0,3	4,6	0,8	64,4
550	47,6	–	81,4	0,4	1,0	0,8	84,1
600	80,4	–	89,8	1,6	2,1	2,6	91,0
650	100	–	92,5	4,3	2,9	0,3	94,6
700	100	11,0	83,8	3,3	1,8	–	93,0

***Примітка:** для даного каталізатора спостерігається утворення ацетону при 400, 450, 500, 550 і 600°C з селективністю 54,5; 44,2; 34,2; 16,4 і 3,9% відповідно.

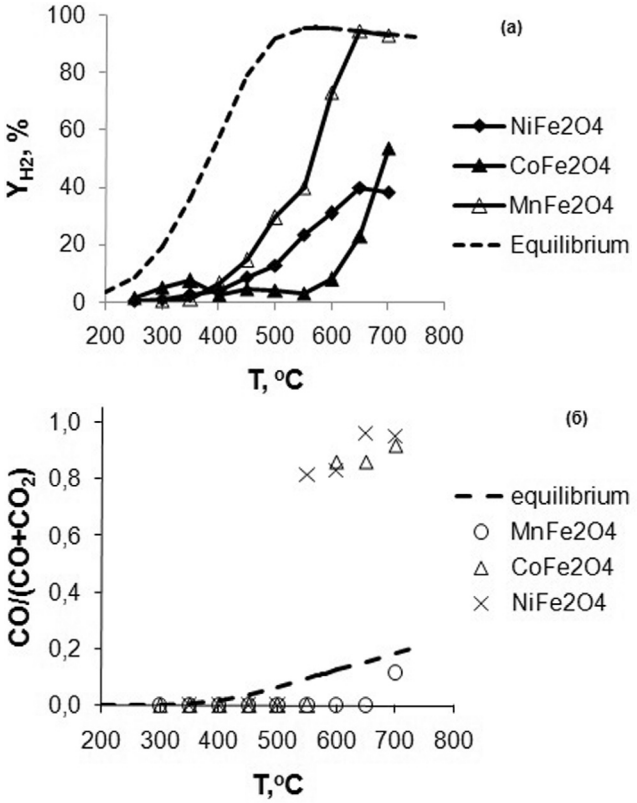


Рис. 3. ***Температурні залежності рівноважного і експериментального виходу водню (а), рівноважного (пунктир) і експериментального (символи) співвідношення $CO/(CO+CO_2)$ (б) в процесі парового риформінгу етанолу на феритах перехідних металів при початкових умовах: 2,7 об.% $C2H5OH$, 50 об.% H_2O (решта – N_2), швидкість потоку 0,17 моль год$^{-1}$***

киснем поверхні $MnFe_2O_4$ з утворенням CO_2; зменшення кисню каталізатора поновлюється розкладом води на його поверхні [9]. Як вже відмічалось, при температурах до 500 °С монооксид вуглецю відсутній в продуктах реакції також в випадку $CoFe_2O4$ та $NiFe_2O_4$ (табл. 1). Таким чином, при указаних температурах, коли, ймовірно, відновлення даних феритів ще не відбувається, CO_2 є первинним продуктом парового риформінгу етанолу на $CoFe_2O_4$ та $NiFe_2O_4$. При підвищених температурах експериментальне відношення $CO/(CO+CO_2)$ на кобальт- та нікель-вмісних каталізаторах суттєво вище рівноважного, що вказує на первинність утворення СО в цих умовах.

Наведені в даній роботі результати свідчать про те, що ферити перехідних металів зі структурою типу шпінелі активні в процесі парового риформінгу етанолу. Максимальний вихід водню збільшується в ряду: $NiFe_2O_4$ < <$CoFe_2O_4$ < $MnFe_2O_4$. Цей ряд співпадає з рядом термічної стабільності феритів в умовах каталізу.

Високу активність в процесі риформінгу водно-спиртових сумішей при 300–550 °С демонструє ферит міді $CuFe_2O_4$. Каталізатор характеризується значною дегідруючою здатністю: селективність по ацетальдегіду досягає 97% при 300 °С та конверсії етанолу більше 90%. Ацетон, CO_2 і водень є основними продуктами риформінгу на $CuFe_2O_4$ при 400–500 °С, що забезпечує досягнення виходу водню 3,9 моль H_2/моль C_2H_5OH (рис. 4).

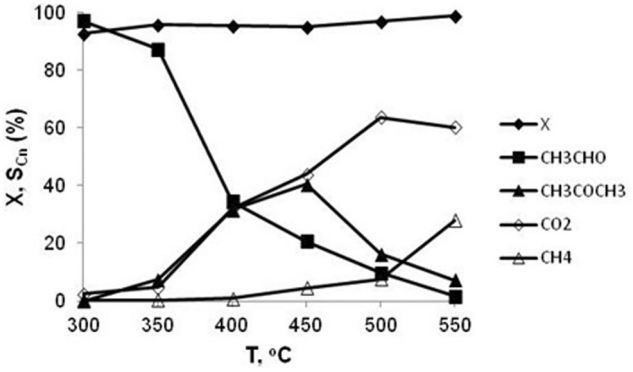


Рис. 4. Температурні залежності конверсії етанолу та селективностей по основним вуглець-вмісним продуктам на $CuFe_2O_4$.

Таким чином, серед досліджених складних оксидів ферит марганцю є найбільш стабільним та найбільш ефективним каталізатором парового риформінгу біоетанолу. Цільовий процес на $MnFe_2O_4$ характеризується близьким до стехіометричного виходом водню при 650–700 °С і відсутністю СО в продуктах реакції в діапазоні температур (400–650 °С), що важливо для використання водню в низькотемпературних паливних комірках.

Паровий риформінг етанолу та вищих спиртів на каталізаторі $MnFe_2O_4$

Переважна більшість досліджень парового риформінгу етанолу виконуються на модельних сумішах чистого етанолу та води. Для економічно ефективного промислового застосування важливе значення має використання неочищеного біоетанолу, який вміщує вищі спирти, альдегіди, аміни, кислоти та складні ефіри.

Наукові публікації з використанням реальних етанолвмісних композицій на даний час є нечисельними. Серед запропонованих каталізаторів розробляються системи на основі родію та нікелю, нанесені на складні оксидні носії [20–27]. В присутності домішок, які входять до складу рідкого продукту ферментативної переробки біомаси і основну частку яких складають вищі спирти, суттєво ускладнюється кінетична схема парового риформінгу етанолу внаслідок перебігу реакцій дегідратації, дегідрування, крекінгу оксигенатів. Це може чинити значний вплив на вихід водню та стабільність каталізатора, що потребує подальших досліджень та розробки нових ефективних каталітичних систем.

В даній роботі досліджено каталітичні властивості складного оксиду $MnFe_2O_4$ в процесі парового риформінгу етанолу та вищих спиртів. Проведено розрахунки рівноважного виходу водню в процесах парового риформінгу C_3-C_5-спиртів за такими реакціями:

$$C_3H_7OH + 5\,H_2O = 3CO_2 + 9H_2 \qquad (14)$$

$$C_4H_9OH + 7H_2O = 4CO_2 + 12\,H_2 \qquad (15)$$

$$C_5H_{11}OH + 9\,H_2O = 5\,CO_2 + 15\,H_2. \qquad (16)$$

Результати представлено на рис. 5. За температурою досягнення рівноважного виходу водню $Y_{H2eq} = 50\%$ в процесі парового риформінгу вищі спирти можуть бути роз-

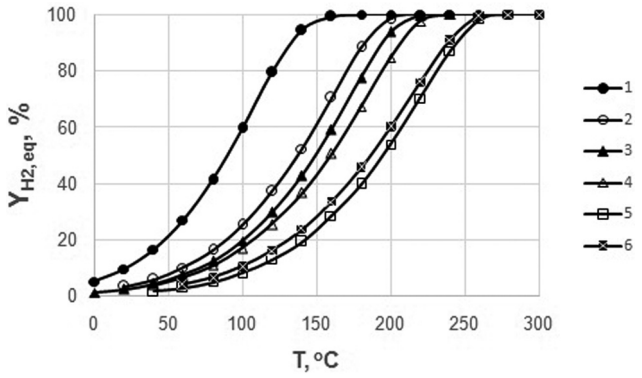


Рис. 5. Температурні залежності рівноважного виходу водню, Y_{H2eq}, в процесі парового риформінгу водно-спиртових сумішей (H_2O/спирт = 19): 1 – етанол, 2 – пропан-1-ол, 3 – пропан-2-ол, 3 – бутан-1-ол, 4 – пентан-1-ол, 5 – 2-метилпропан-2-ол

ташовані в такий ряд: етанол < 1-пропанол < 2-пропанол < 1-бутанол < 1-пентанол < 2-метил-2-пропанол.

Показано, що в процесі парового риформінгу індивідуальних C_3-C_5 спиртів на $MnFe_2O_4$ в інтервалі 500–650 °С конверсія пропан-1-олу збільшується від 88 до 100%, пропан-2-олу – від 80 до 98%. Конверсія бутан-1-олу та пентан-1-олу вища, ніж пропан-1-олу, та зберігається на рівні 100% у всьому вивченому інтервалі температур. Селективність по водню, S_{H2}, в процесі парового риформінгу індивідуальних C_3-C_5-спиртів в інтервалі 500–650 °С перевищує 90 %. При цьому для пропан-1-олу та бутан-1-олу із збільшенням температури від 500 до 650 °С S_{H2} дещо зменшується від 98 до 94% та від 98 до 90%, відповідно. Для пентан-1-олу величина S_{H2} = 94–96%, а для пропан-2-олу спостерігається підвищення S_{H2} від 89 до 96%. відчутне зниження селективності щодо водню із зростанням температури в процесі парового риформінгу бутан-1-олу пов'язано з появою в конвертованій суміші оксиду вуглецю, що свідчить про прискорення зворотної реакції водяного зсуву (6).

В процесі парового риформінгу суміші етанолу та вищих спиртів (нормальних та ізобудови) конверсія етанолу досягає 97% при 500 °С, конверсія вищих спиртів складає 83–90% в залежності від природи спирту, селективність по водню ~80% (таблиця 2). За величиною конверсії спирти можуть бути розташовані в такі ряди при 300 °С: бутан-1-ол < етанол < пропан-1-ол " бутан-2-ол < пропан-2-ол; при 500 °С: бутан-1-ол < бутан-2-ол < пропан-2-ол < пропан-1-ол < етанол.

Співставлення парового риформінгу водно-спиртової суміші з вмістом вищих спиртів та індивідуальних C_2-C_4 спиртів показало, що при 500 °С спостерігається незначне зниження конверсії етанолу до 97,2%, порівняно з перетворенням водно-етанольних сумішей (X_{C2H5OH} = 98,2%). Стосовно вищих спиртів, то для бутан-1-олу конверсія в суміші складає 83,3%, що значно нижче, ніж індивідуального спирту, для пропан-1-олу конверсія у суміші зберігається приблизно однаковою, а для пропан-2-олу спостерігається підвищення конверсії у суміші порівняно з риформінгом індивідуального спирту.

Розподіл продуктів парового риформінгу суміші етанолу та вищих спиртів характеризується переважним утворенням водню та CO_2, що свідчить про ефективний перебіг риформінгу з залученням парів води (табл. 2). На відміну від перетворення чистого етанолу, для суміші спостерігається виділення CO; утворення даного продукту, як показали досліди з індивідуальними спиртами, є характерним для перетворення бутан-1-олу, який входив до складу досліджуваної суміші спиртів. В присутності вищих спиртів фіксується більший вміст вуглеводнів в продуктах реакції, що свідчить про перебіг реакції дегідратації спиртів.

Встановлено, що в присутності C_3-C_4 спиртів суттєво збільшується продуктивність по водню, порівняно з водно-етанольними сумішами, що обумовлено ефективним протіканням парового риформінгу як етанолу, так і вищих спиртів на $MnFe_2O_4$ (рис. 6)

Таким чином, в результаті виконання роботи запропоновано нові каталізатори парового риформінгу етанолу для одержання водню на основі нанорозмірних феритів шпінельної структури.

Показано, що висока селективність по цільовому продукту риформінгу досягається при здійсненні процесу без проміжного утворення в газовій фазі таких побічних продуктів як CO та CH_4, тобто коли всі перетворення в цільовий продукт відбуваються на поверхні каталізатора та зворотна реакція водяного зсуву не перебігає.

Розроблено ефективний оксидний каталізатор на основі фериту марганцю для процесу парового риформінгу біоетанолу, який забезпечує високий вихід цільового продукту – водню, в тому числі за наявності в реакційній суміші поряд з етанолом таких побічних продуктів ферментації вихідної сировини, як вищі спирти.

Таблиця 2.

Конверсія спиртів та розподіл продуктів в процесі парового риформінгу суміші етанолу та вищих спиртів на $MnFe_2O_4$ при різних температурах (1 г каталізатора, швидкість подачі водно-спиртової суміші 0,03 мл·хв$^{-1}$, азоту – 30 мл·хв$^{-1}$, склад водно-спиртової суміші: C_2H_5OH – 4,75 мол. %, індивідуальні вищі спирти – 1 мол. %, решта – вода)

T, °C	Конверсія, %					Розподіл продуктів, %						
	C_2H_5OH	C_3H_7OH	*i*-C_3H_7OH	C_4H_9OH	*i*-C_4H_9OH	H_2	CH_3CHO	CH_3COCH_3	CO	CO_2	CH_4	C_2-C_3-вуглеводні
300	16,7	33,3	43,4	8,3	33,3	92,6	7,1	-	-	-	-	0,3
400	86,1	87,5	62,3	75,0	66,7	63,8	0,8	-	-	32,7	0,2	2,5
500	97,2	88,7	96,2	83,3	86,7	65,8	0,2	0,3	1,8	28,1	0,8	3,1

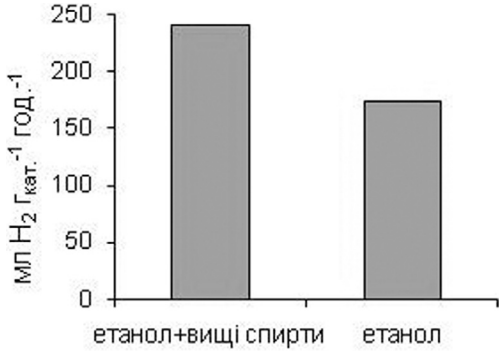


Рис. 6. Продуктивність по водню в процесі парового риформінгу етанолу та суміші етанолу і вищих спиртів на каталізаторі $MnFe_2O_4$ (T = 500 °C)

Подальші дослідження доцільно направити на вивчення факторів, які визначають активність, селективність та стабільність оксидних каталізаторів у процесі парового риформінгу водно-спиртових сумішей (структурні та текстурні характеристики активних компонентів, окисно-відновні, кислотно-основі властивості поверхні), з'ясування впливу модифікуючих домішок на продуктивність каталізаторів, визначення впливу різних компонентів в складі неочищеного біоетанолу на перебіг каталітичного парового риформінгу водно-спиртових сумішей, опрацювання та оптимізацію хімічного складу каталізаторів, параметрів проведення процесу, які дозволять забезпечити досягнення високих показників процесу одержання водню шляхом парової конверсії рідкої біосировини.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

*1. Haryanto A., Fernando S., Murali N., Adhikari S. Current Status of Hydrogen Production Techniques by Steam Reforming of Ethanol: A Review. // Energy & Fuels. – 2005. –**19.** – P. 2098–2106.*

*2. Ni M., Leung D. Y. C., Leung M. K. H. A review on reforming bioethanol for hydrogen production. // Int. J. Hydrogen Energy. – 2007. – **32**. – P. 3238–3247.*

*3. Vaidya P.D., Rodrigues A.E. Insight into steam reforming of ethanol to produce hydrogen for fuel cells. // Chem. Eng. J. – 2006. – **117**. – P. 39–49.*

*4. Пятницкий Ю.И., Долгих Л.Ю., Столярчук И.Л., Стрижак П.Е. Получение водорода паровым риформингом этанола. // Теорет. и эксперим. химия. – 2013. – **49**. – С. 265-283.*

5. Stull R.D., Westrum E.F., Sinke G.C. The chemical thermodynamics of organic compounds. – New York: John Wiley and Sons, 1969.

6. Пятницький Ю.І., Стрижак П.Є. Розрахунки рівноваг і моделювання кінетики гетерогенно-каталітичнихреакцій. – Київ: Видавець Вадим Карпенко, 2011 -С.168.

*7. Muroyama H., Nakase R., Matsui T., Eguchi K. Ethanol steam reforming over Ni-based spinel oxide. // Int. J. Hydrogen Energy. 2010. – **35**. – P. 1575-1581.*

*8. Barroso M.N., Gomez M.F., Arrua L.A., Abello M.C. Reactivity of aluminum spinels in the ethanol steam reforming reaction. //Catal. Lett. – 2006. – **109**. – P.13–19.*

*9. Zhang L., Wang Y., Huang Q. Preparation and properties of K2NiF4-type perovskite oxides La2NiO4 catalysts for steam reforming of ethanol. // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. – 2009. – **19**. – P. 1444–1449.*

*10. Chen S.Q., Liu Y. LaFeyNi1-yO3 supported nickel catalysts used for steam reforming of ethanol. // Int. J. Hydrogen Energy. – 2009. – **34**. – P. 4735–4746.*

*11. Espinal R., Taboada E., Molins E., Chimentao R.J., Medina F., Llorca J. Cobalt hydrotalcites as catalysts for bioethanol steam reforming. The promoting effect of potassium on catalyst activity and long-term stability. // Appl. Catal. B – 2012. – **127**. – P. 59–67.*

*12. Столярчук И.Л., Долгих Л.Ю., Василенко И.В., Пятницкий Ю.И., Стрижак П.Е. Катализ парового риформинга этанола наноразмерным феритом марганца для получения водорода. // Теорет. и эксперим. химия – 2012. – **48**. – С. 129–134.*

*13. Василенко И.В., Гавриленко К.С., Котенко И.А., Кадор О., Уаб Л., Павлищук В.В. Влияние условий формирования на строение, морфологию и магнитные свойства наноразмерных ферритов $M^{II}Fe^{III}2O4$ (M = Mn, Co, Ni) и Fe2O3. // Теорет. и эксперим. химия – 2007. – **43**. – P. 353–358.*

*14. Panda N., Jena A.K., Mohapatra S., Rout S.R. Copper ferrite nanoparticle mediated N-arylation of heterocycles: A ligand free reaction. // Tetrahedron Let. – 2011. – **52**. – P. 1924–1927*

15. Golodets G. I. Heterogeneous Catalytic Reactions Involving Molecular Oxygen. -New York: Elsevier, 1983.

*16. Nishiguchi T., Matsumoto T., Kanai H., Utani K., Marsumura Y., Shen W., Imamura S. Catalytic steam reforming of ethanol to produce hydrogen and acetone. // Appl. Catal. A – 2005. – **279**. – P. 273–277.*

*17. Inui K., Kurabayashi T., Sato S. Direct synthesis of ethyl acetate from ethanol carried out under pressure // J. Catal. – 2002. – **212**. – P. 207–212.*

18. Charkendorff I., Niemantsverdriet W. Concepts of Modern Catalysis and Kinetics. – Weinheim: Wiley-VCH, 2003.

*19. Torres J. A., Llorca J., Cassanovas A., Domнnguez M., Salcady J., Montanй D. Steam reforming of ethanol at moderate temperature: Multifactorial design analysis of Ni/La2O3-Al2O3, and Fe- and Mn-promoted Co/ZnO catalysts. // J. Power Sources – 2007. – **169**. – P. 158–166.*

*20. Rass-Hansen J., Johansson R., Moller M., Christensen C. H. Steam reforming of technical bioethanol for hydrogen production. // Int. J. Hydrogen Energy. – 2008. – **33**. – P. 4547-4554.*

*21. Akande A. J., Idem R. O., Dalai A. K. Synthesis, characterization and performance evaluation of Ni/Al2O3 catalysts for reforming of crude ethanol for hydrogen production. // Appl. Catal. A. – 2005. – **287**. – P. 159–175.*

*22. Le Valant A., Garron A., Bion N., Epron F., Duprez D. Hydrogen production from raw bioethanol over Rh/MgAl2O4 catalyst. Impact of impurities: heavy alcohol, aldehyde, ester, acid and amine // Catalysis Today. – 2008. – **138** . – P. 169–174.*

*23. Vargas J. C., Libs S., Roger A.-C., Kiennemann A. Study of Ce-Zr-Co fluorite-type oxide as catalysts for hydrogen production by steam reforming of bioethanol. // Catal. Today. – 2005. – **107-108**. – P. 417–425.*

*24. Le Valant A., Garron A., Bion N., Duprez D., Epron F. Effect of higher alcohols on the performances of a 1%Rh/MgAl2O4/Al2O3 catalyst for hydrogen production by crude bioethanol steam reforming. // Int. J. Hydrogen Energy. – 2011. – **36**. – P. 311–318*

*25. Can F., Le Valant A., Bion N., Epron F., Duprez D. New active and selective Rh"ReOx"Al2O3 catalysts for ethanol steam reforming. // J. Phys. Chem. C. – 2008. – **112**. – P. 14145–14153.*

*26. Le Valant A., Can F., Bion N., Duprez D., Epron F. Hydrogen production from raw bioethanol steam reforming: Optimization of catalyst composition with improved stability against various impurities. // Int. J. Hydrogen Energy. – 2010 – **35**. – P. 5015–5020.*

*27. Dan M., Senila L., Roman M., Mihet M., Lazar M. D. From wood wastes to hydrogen – Preparation and catalytic steam reforming of crude bio-ethanol obtained from fir wood. // Renewable Energy. – 2015. – **74**. – P. 27–36.*

РОЗРОБКА ФУНДАМЕНТАЛЬНИХ ОСНОВ СТВОРЕННЯ НОВИХ НАНОСТРУКТУРОВАНИХ СИСТЕМ ДЛЯ ПРОЦЕСІВ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО ВИДІЛЕННЯ ВОДНЮ ТА ВІДНОВЛЕННЯ КИСНЮ ДЛЯ ПАЛИВНИХ ЕЛЕМЕНТІВ

Електрохімічне виділення водню з води є одним з найперспективніших процесів одержання водню, оскільки запаси H_2O у порівнянні з вуглецьвмісною сировиною є практично невичерпними. Не менш важливим є і те, що електролітичний водень є найбільш чистим і придатний до використання в паливних елементах без затратної глибокої очистки. Незважаючи на вказані очевидні переваги, широке використання електролітичного водню стримується перш за все його відносно високою вартістю, пов'язаною із значними енергетичними затратами, і пошук шляхів підвищення ефективності таких процесів є однією з актуальних задач сучасної водневої енергетики.

Не менш важливою проблемою є зниження вартості електрокаталізаторів для низькотемпературних водневокисневих паливних елементів, зокрема платиновмісних електрокаталізаторів катодного процесу, що безпосередньо пов'язано з можливістю реальної комерціалізації таких пристроїв. Незважаючи на значний прогрес у створенні електрокаталізаторів як із зниженим вмістом Pt, так і з її повною заміною, проблема високої вартості або невисокої стабільності та каталітичної активності таких електрокаталізаторів залишається невирішеною, що обумовлює необхідність пошуку нових систем, які б могли конкурувати з традиційними платиновими каталізаторами.

Як відомо, зараз одним з основних процесів одержання водню є конверсія вуглеводневої сировини, перш за все, природнього газу. Головним недоліком таких процесів є не тільки постійне удорожчання вуглеводневої сировини, але й величезні викиди оксидів вуглецю (майже третина від об'єму отримуваного H_2), що ставить гостру проблему відшукання нетрадиційних методів його утилізації з тим, щоб воднева енергетика стала дійсно екологічно сприйнятливим напрямком.

Мета даної комплексної роботи полягала у пошуку нових шляхів підвищення ефективності процесів електрохімічного одержання водню з води, зокрема з використанням наноструктурованих електродів, створенні нових гібридних електрокаталізаторів відновлення кисню на основі електропровідних полімерів та d-металів (кобальту, заліза), які б не містили платину або інші благородні метали, але за рахунок спільної каталітичної дії різних компонент були б ефективними для застосування в низькотемпературних воднево-кисневих паливних елементах, в тому числі з твердополімерним електролітом; розробці нових процесів утилізації CO_2, що утворюється в процесах одержання водню шляхом конверсії метану, вугілля, біоетанолу та іншої вуглеводневої сировини, в комерційно важливі продукти.

Процеси електрохімічного виділення водню на електродах, модифікованих різними вуглецевими матеріалами

Одним із перспективних шляхів підвищення ефективності процесу електрохімічного виділення водню є використання електродів з наноструктурованою поверхнею, які можуть мати ряд переваг перед традиційними матеріалами. Так, наноструктурування поверхні може призводити до збільшення її площі та полегшення роботи виходу електрона з електроду. В результаті цього може зростати густина струму на електродах, знижуватись потенціал електролізу, тощо. Як показали наші попередні дослідження [1], таких ефектів можна досягти шляхом модифікування поверхні катодів з використанням вуглецевих нанотрубок. Становило інтерес з'ясувати можливість застосування з цією метою інших вуглецевих матеріалів, які можуть бути більш доступні: графену, терморозширеного графіту (ТРГ), зокрема, з нанесеними наночастинками нікелю, та ін.

Структура графену, в залежності від способу його одержання, характеризується наявністю великої кількості дефектів і крайових фрагментів, що може сприяти більш швидкому протіканню різних електрохімічних процесів на модифікованих ним електродах, у порівнянні з традиційними. Враховуючи це, нами вивчена можливість підвищення ефективності процесів електрохімічного виділення водню з різних водних розчинів за рахунок застосування модифікованих графеноподібними структурами катодів. Для модифікації поверхні скловуглецевого (СВ) електрода використовували графен, одержаний з графіту механохімічним методом [2]. Мікрофотографії такого графену показують, що товщина його частинок становила 1–3 шари вуглецю. Нанесення графену на поверхню СВ-катоду проводилося з дисперсії графену, отриманої ультразвуковим методом. Скловуглець був обраний як матеріал катоду, оскільки не проявляє каталітичних властивостей в електрохімічних процесах, що дозволяє з'ясувати роль нанесеного вуглецевого матеріалу в таких реакціях.

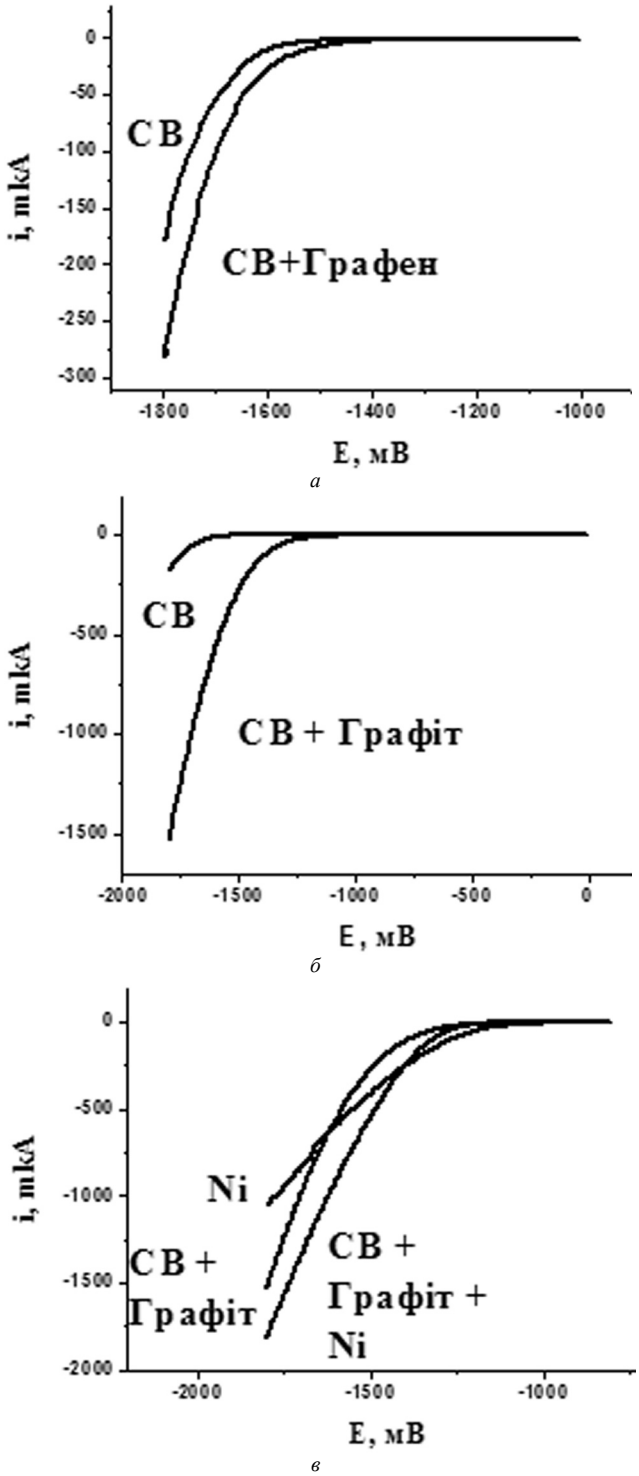
На рис.1 представлені лінійні вольтамперограми (ЛВА) процесів виділення водню на модифікованих

нами вуглецевими матеріалами та немодифікованому СВ катодах.

Як видно з рис. 1а, електрохімічне виділення водню на модифікованому графеном СВ-електроді протікає при менш негативному потенціалі початку процесу ($\Delta E = 100$ мВ) і великих значеннях струму ($\Delta i = 107$ мкА) в порівнянні з немодифікованим СВ катодом (рис. 1а).

Іншим вуглецевим матеріалом, використаним нами для модифікації СВ катоду, був терморозширений графіт. Як свідчать його мікрофотографії (рис. 2) для даного вуглецевого матеріалу характерна наявність як плоскої поверхні, так і розвинутої структури бокових граней. Модифікація поверхні СВ-електрода терморозширеним графітом призводить до значно більшого ефекту (рис. 1б), ніж графеном (рис. 1а). Так, струм електрохімічного процесу зростає в 8,8 разів (при потенціалі – 1,8 В), а потенціал початку виділення водню зсувається на 350 мВ в область менш негативних значень (рис. 1б).

Нанесення на поверхню електродів наночастинок металів, як показано в [1], призводить до збільшення каталітичних властивостей таких електродів в процесах електрохімічного виділення водню з водних розчинів. Враховуючи це, представляло інтерес вивчити можливість додаткового збільшення швидкості досліджуваного процесу шляхом модифікації поверхні СВ-катодів терморозширеним графітом з нанесеними наночастинками ніке-

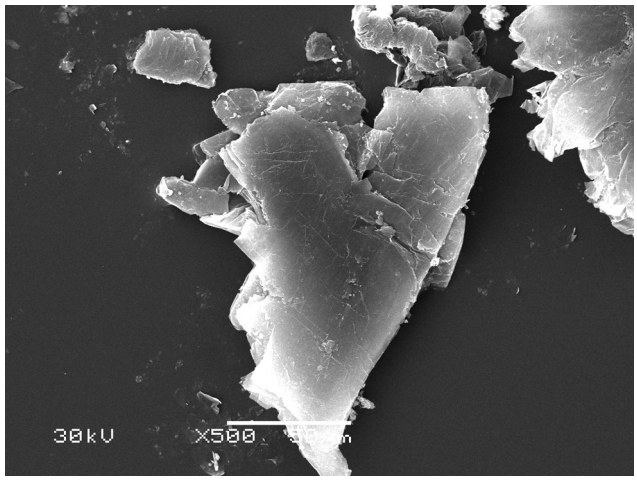


а

б

в

Рис. 1. ЛВА процесу електрохімічного виділення водню на немодифікованому (СВ) та модифікованому графеном (а), терморозширеним графітом (б) та терморозширеним графітом з нанесеними наночастинками нікелю та масивному нікелевому (в) катодах (H_2O + 0,1 М $NaClO_4$, v=2 мВ/с).



а

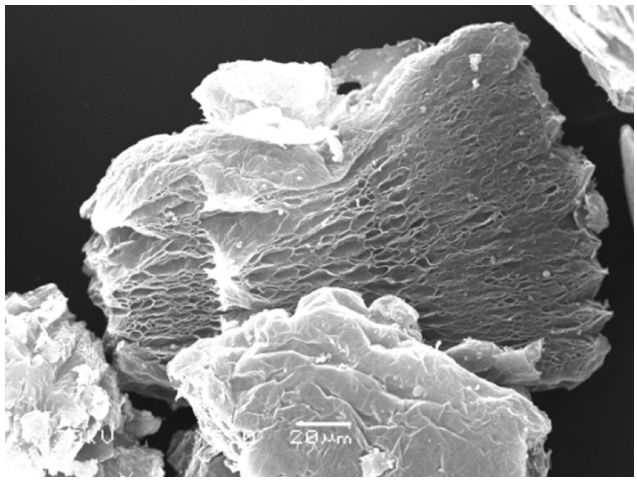


Рис. 2. Мікрофотографії СЕМ терморозширеного графіту, який використовувався для модифікації СВ катоду

лю. Нікель був обраний оскільки не є таким дорогим металом, як, наприклад, платина. З іншого боку для нього характерні порівняно низьке значення перенапруги і досить висока каталітична активність в процесах катодного виділення водню [3]. Для модифікації електродів нами був використаний графіт, що покритий наночастинками нікелю (AlfaAesar, F13R038), у якому масове співвідношення C/Ni становило 75%/25%. На підставі характеризації такого графіту, покритого частинками нікелю, методами СЕМ та дисперсії енергії (ZAF Standartless Quntitativ Analysis) встановлено, що частинки графіту мають переважно овальну форму та розмір близько 50–300 мкМ.

Нами встановлено, що катодне виділення водню може протікати на такому електроді легше в порівнянні з СВ катодом, покритим тільки ТРГ, а також в порівнянні з масивним нікелевим катодом (рис. 1в). Ефект, що спостерігається, може бути викликаний, зокрема, тим, що частинки нікелю (або їх фрагменти) можуть проявляти нанорозмірний ефект, на відміну від масивного нікелевого катоду, що пов'язано з полегшенням виходу електрона з такого електрода і прискорення електрохімічної реакції виділення водню.

Таким чином, в результаті проведених досліджень показано, що модифікація СВ-електродів графеном, ТРГ та ТРГ з нанесеними наночастинками нікелю може суттєво підвищити ефективність процесу електролітичного виділення водню з водних розчинів. Встановлено, що серед вивчених нами катодних матеріалів оптимальним є використання електродів, модифікованих ТРГ з нанесеними частинками нікелю.

Нанокомпозиційні електрокаталізатори відновлення кисню, що не містять благородних металів, на основі супряжених азотвмістних полімерів

На даний час запропоновано ряд електрокаталізаторів реакції відновлення кисню (РВК) для низькотемпературних паливних елементів, що не містять благородних металів і здатних проявляти досить високу активність в умовах кислого оточення катода, зокрема, термооброблені азотовмісні макроциклічні комплекси Co і Fe; карбіди, нітриди і халькогеніди d-металів; N-доповані вуглецеві нанотрубки і графени; а також так звані Me-N-C каталізатори, які одержують спільним піролізом різних прекурсорів азоту, солей Co, Fe або їх комбінації та вуглецевих матеріалів [4]. Але лише останні, при застосуванні в них в якості донорів азоту N-вмісних електропровідних полімерів (ЕПП) – поліаніліну (ПАн), поліпіролу(ППі) – оцінюються експертами як реальна заміна Pt [4].

Нещодавно було показано можливість одержання метал-полімерних електрокаталізаторів РВК – міметиків кобальтвмісних порфіринів, шляхом об'єднання в одному нанокомпозиційному матеріалі ПАн або ППі, кобальту та вуглецевої підкладки (зазвичай ацетиленової сажі) за відсутності термообробки, що відрізняє їх від подібних Me-N-C систем [5,6]. В той же час, використання N-вмісних ЕПП як компонент таких метал-полімерних композитів обмежується ППі або ПАн, хоча заміна останніх на деякі їхні структурні аналоги може, на нашу думку, забезпечити функціональні переваги таких електрокаталізаторів. Зокрема, амінозаміщені аналоги ПАн – поліорто- та полі-метафенілендіаміни (ПОФДА та ПМФДА, відповідно) володіють високим вмістом ненасичених атомів азоту, аналог ППі – полііндол (ПІн), характеризується високою електрохімічною стабільністю та не схильний, на відміну від ПАн, до гідролітичної деградації, а полі-5-аміноіндол (ПАІн) та полі-8-амінохінолін (ПАХ), мають не тільки високий вміст атомів азоту, але й їх різне оточення в таких полімерах.

Іншим фактором, що може призводити до покращення функціональних характеристик метал-полімерних електрокаталізаторів у РВК є заміна в таких нанокомпозитах, по-перше, ацетиленової сажі на наноструктуровані вуглецеві носії – вуглецеві нанотрубки (ВНТ) та графенові матеріали, які завдяки своїй морфології і специфічним властивостям з успіхом застосовуються у композиційних каталізаторах і електрокаталізаторах різних процесів, а також, по-друге, кобальту на залізо, що є ефективним при формуванні піролізованих Me-N-C електрокаталізаторів на основі N-вмісних ЕПП.

Враховуючи викладене, мета даної частини роботи полягала у розробці нанокомпозитних метал-полімерних електрокаталізаторів РВК на основі ряду N-вмісних ЕПП (ПОФДА, ПМФДА, ПІн, ПАІн, ПАХ), кобальту або заліза та нанорозмірних вуглецевих матеріалів (ацетиленової сажі, ВНТ, частково відновленого оксиду графену); досліджені впливу умов одержання, хімічної природи ЕПП та d-металу, а також типу вуглецевої підкладки на склад, будову та електрохімічні властивості таких гібридних електрокаталізаторів.

Вказані метал-полімерні нанокомпозити одержували шляхом окислювальної полімеризації відповідного мономера в присутності нанорозмірного вуглецевого матеріалу з подальшим відновленням солі Co (II) або Fe (III) в суспензії нанесеного на вуглецеву підкладку ЕПП [7,8]. Вміст ЕПП і Co(Fe) в нанокомпозитах може варіюватися в залежності від типу d-металу та полімеру. Наприклад, в нанокомпозитах на основі кобальту та ацетиленової сажі (ЕПП-Co/C) вміст відповідного ЕПП та металу складає, відповідно(мас. %), 6,2 та 7,4 – для ПОФДА [7], 5,5–6,8 та 6,9–7,6 (в залежності від умов синтезу) – для ПМФДА [7], 11,7 та біля 8 – для ПІн [8]. Різні масові співвідношення ЕПП:Co в композитах ПОФДА-Co/C та ПМФДА-Co/C можуть бути пов'язані з деякими відмінностями в молекулярній структурі полімерів, що сприяє або перешкоджає "захопленню" кобальту в композит.

В результаті дослідження одержаних метал-полімерних композитів методом скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) встановлено що хімічна природа полімеру суттєво не впливає на морфологію таких матеріалів. На типових електронних мікрофотографіях ПМФДА-Co/C (рис. 3 а) та ПІн–Co/C (рис. 3 в), домінуючими елементами є сферичні зерна (50–80 нм) ацетиленової сажі, поверхня яких покрита полімером. З іншого боку, на зображенні тих же самих ділянок в режимі відбитих електронів (рис. 3 б, г) між сферичними частинками темного контрасту, обумовленого наявністю у їхньому атомному складі

“легких” елементів (C, N), проявляються ізольовані наночастинки світлого контрасту, які відносяться до Co-вмісної фази [7,8].

На підставі проведених досліджень методом ІЧ-спектроскопії зроблено висновок, що ПОФДА та ПМФДА як компоненти гібридних електрокаталізаторів мають феназин-подібну структуру, але за наявності в ній певного числа вільних -NH_2 груп (як дефектів) [7], а полімеризація індолу, під час формування метал-полімерних композитів на основі ПІн, відбувається, переважно через атоми вуглецю пірольного кільця мономеру в положеннях 2 та 3 [8], лишаючи незадіяним ненасичений атом азоту мономеру, що може брати участь у формуванні C/MeN_x-центрів у композитах, які є відповідальними за прояв ними електрокаталітичної активності у РВК.

Особливістю рентгенівських дифрактограм нанокомпозитів ЕПП-Co/C, деякі з яких наведено на рис. 3 д, та ЕПП-Fe/C є присутність на них двох рефлексів (2θ = 25,4 і 42,9°), що обумовлені вуглецевим компонентом, та широких смуг, що характерні для ЕПП з максимумами при 2θ ~ 18 і 25° (ПІн), 9,1–9,5 і 18,6–19,2° (ПМФДА), 8,5°(ПОФДА), які вказують на переважно аморфний стан полімерів у композитах [7,8]. Крім того, на дифрактограмі композиту ПІн-Co/C має місце серія виражених рефлексів (2θ = 18,9; 31,1; 36,7; 38,5; 44,7; 59,3 и 65,1°), які відповідають фазі Co_3O_4, яка можливо утворюється у вигляді оболонки на металевих наночастинках кобальту в процесі одержання композиту [8]. Подібна група рефлексів має місце і на дифрактограмі композиту ПІн-Fe/C (2θ = 30,1; 35,5; 57,3 і 62,9°), які, імовірно слід віднести до залізовмісної фази, але їх остаточна інтерпретація потребує проведення додаткових досліджень. В той же час, для нанокомпозитів на основі ПМФДА або ПОФДА, у більшості випадків рефлекси від Co- або Fe-вмісних кристалічних фаз на дифрактограмах відсутні, що може бути пов’язано з тенденцією макромолекул перешкоджати кристалізації Co(Fe)-вмісних частинок. Можна припустити, що кобальт в електронному стані Co^{δ} ($0 < \delta \leq 2^{+}$) або залізо – Fe^{δ} ($0 < \delta \leq 3^{+}$) можуть бути присутніми у відповідних композитах в аморфній формі, а також координуватися до атомів азоту полімерного ланцюга [7, 8], що не проявляється на дифрактограмах. Аналогічна ситуація може мати місце і розглянутих вище нанокомпозитах на основі ПІн.

Для з’ясування здатності одержаних гібридних нанокомпозитів на основі ЕПП виявляти електрокаталітичну активність у РВК, нами було проведено дослідження їхніх електрохімічних властивостей у насиченій повітрям (або киснем) 0,1н H_2SO_4 методом циклічної вольтамперометрії. Встановлено, що в такому електроліті у всіх випадках має місце поява незворотної хвилі на катодній гілці відповідних циклічних вольтамперограм– ЦВА (рис. 4 а, б), що свідчить про активність нанокомпозитів у зазначеному процесі, причому функціональні характеристики таких метал-полімерних електрокаталізаторів (потенціали початку процесу відновлення кисню – E_{onset} та максимуму піку відновлення кисню – E_{max}) суттєво залежать від хімічної природи складових композитів (ЕПП, d-металу, вуглецевого компоненту) а також їх вмісту в гібридному електрокаталізаторі.

Зокрема, для нанокомпозитів на основі поліфенілендіамінів, Co та ацетиленової сажі встановлено, що незалежно від типу ЕПП та способу його одержання,

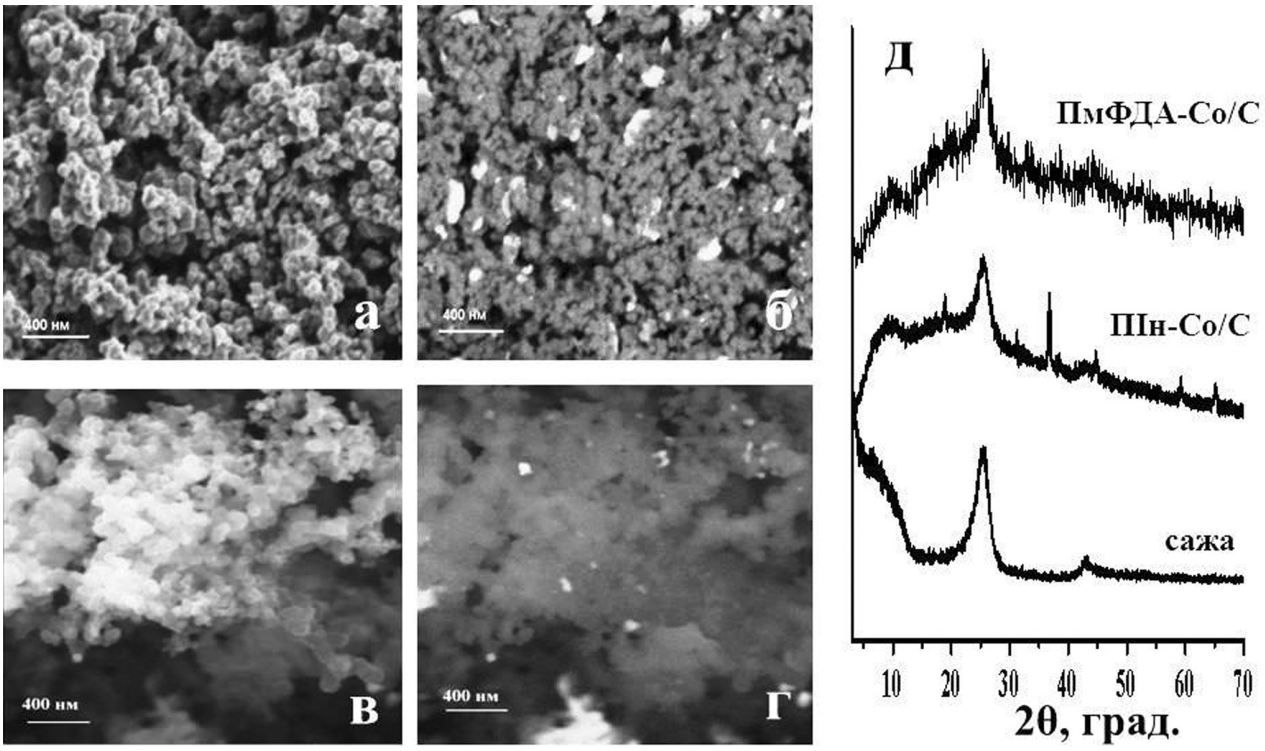


Рис. 3. СЕМ зображення зразків ПМФДА-Co/C (а, б) і ПІн-Co/C (в, г) у режимі вторинних (а, в) та відбитих (б, г) електронів; д – рентгенівські дифрактограми ПМФДА-Co/C, ПІн-Co/C та вихідної ацетиленової сажі

збільшення вмісту полімеру і кобальту в їх складі призводить до анодного зміщення E_{max} на 105–210 мВ (табл. 1). Крім того, нанокомпозити ПМФДА-Co/C як електрокаталізатори РВК характеризуються, в залежності від умов одержання полімеру, або позитивнішим значенням E_{max}, або більшою величиною каталітичних струмів, порівняно з композитом ПОФДА-Co/C. Така різниця в редокс-властивостях метал-полімерних електрокаталізаторів на основі поліфенілендімінів може бути пов'язана звідмінностями в будові ПОФДА та ПМФДА, що обумовлює не тільки різну здатність полімерів "захоплювати" кобальт в композит при його формуванні, але і відмінності в оточенні кобальту в C/CoN_x- центрах електрокаталізаторів, впливаючи на кількість таких каталітично активних центрів та їх ефективність [7].

Необхідно відзначити, що активність композитів ПОФДА-Co/C і, особливо, ПМФДА-Co/C у РВК помітно перевищує встановлену раніше для подібного композиту на основі ПАн [6,7], що може бути наслідком більш ефективного формування та / або збільшення кількості C/CoN_x-центрів в електрокаталізаторах за рахунок наявності в полі(фенілендіамінах) додаткових атомів азоту.

На відміну від нанокомпозитів ПМФДА-Co/C та ПОФДА-Co/C аналогічний нанокомпозит на основі ПІн характеризується невисокою електрокаталітичною активністю у РВК [8] (табл. 1). Не виключаючи можливості формування відповідних за каталітичну активність C/CoN_x- центрів в такому композиті під час його одержання, на підставі розглянутих вище особливостей дифрактограмиПІн-Co/C очевидно, що принаймні частина із "захопленого" у склад композиту кобальту присутня у вигляді Co_3O_4, який є малоактивним у РВК в кислих електролітах, що може бути однією з причин недостатньо задовільних функціональних характеристик (E_{onset} та E_{max}) такого гібридного електрокаталізатору [8]. В той же час використання при створенні нанокомпозитів ЕПП-Co/C інших полімерів – ПАІн, ПАХ дає змогу підвищити величину E_{onset} на ~ 270–300 мВ, порівняно з ПІн-Co/C та ~ 20–150 мВ, в порівнні з ПМФДА-Co/C та ПОФДА-Co/C (табл. 1). Однак значення E_{max}, що одержані для ПАІн-Co/C та ПАХ-Co/C поступаються встановленим для найкращого з гібридних електрокаталізаторів на основі ПМФДА (табл. 1), пояснення чого потребує проведення подальших досліджень.

Для вияснення, як впливає на активність розглянутих гібридних електрокаталізаторів заміна в їх складі ацетиленової сажі на наноструктуровані вуглецеві матеріали, нами були отримані композити на основі ПМФДА та Пін з комерційно доступними багато стінними вуглецевими нанотрубками (ВНТ), а також частково відновленим оксидом графену (ЧВОГ), одержаним, в свою чергу, за модифікованим методом Хамерса. На підставі аналізу результатів електрохімічних досліджень встановлено, що використання ВНТ як компоненти метал-полімерних електрокаталізаторів ЕПП-Co/ВНТ, забезпечує їх більшу ефективність у РВК порівняно з аналогами ЕПП-Co/C (табл. 1). Даний ефект, можливо пов'язаний з тим, що поряд з ефективністю ВНТ щодо утворення C/CoN_x-центрів в композиті, вони здатні брати участь і у формуванні аналогічних C/N_x-центрів, на яких також відбувається активація кисню і його каталітичні перетворення, що забезпечує додатковий внесок у загальну активність гібридних електрокаталізаторів. Підтвердженням даного припущення є висока електрокаталітична активність у РВК композиту ПМФДА/ВНТ, що не містить кобальту, яка значно перевищує встановлену для аналогу ПМФДА/C і є порівнянною з такою, що має місце для ПМФДА-Co/C. Подібний ефект встановлений і для нанокомпозиту ПМФДА-Co/ЧВОГ, що характеризується високими значеннями E_{onset} ~ 570мВ та E_{max}305 мВ (табл. 1).

Таблиця 1.

Значення Eonset та Emax для гібридних електрокаталізаторів РВК на основі N-вмісних ЕПП, кобальту (заліза) та нанорозмірних вуглецевих матеріалів у 0,1 н H_2SO_4. Потенціали наведено відносно оборотного водневого електроду (RHE)

	Нанокомпозит	E_{onset}, мВ	E_{max}, мВ
1.	ПМФДА-Co/C* [7]	~ 530	325
2.	ПМФДА-Co/C** [7]	~ 430	115
3.	ПМФДА-Co/ВНТ	~ 540	340
4.	ПМФДА-Co/ЧВОГ	~ 570	305
5.	ПМФДА-Fe/C	~ 385	270
6.	ПМФДА-Fe/ВНТ	~ 580	325
7.	ПОФДА-Co/C [7]	~ 430	220
8.	ПІн-Co/C [8]	~ 280	0
9.	ПІн-Co/ВНТ	~ 550	200
10.	ПІн-Fe/C	~ 340	-30
11.	ПІн-Fe/ВНТ	~ 380	170
12.	ПАХ-Co/C	~ 580	230
13.	ПАІн-Co/C	~ 550	190

* – одержаний в присутності HCl; ** – одержаний в присутності CH_3COOH.

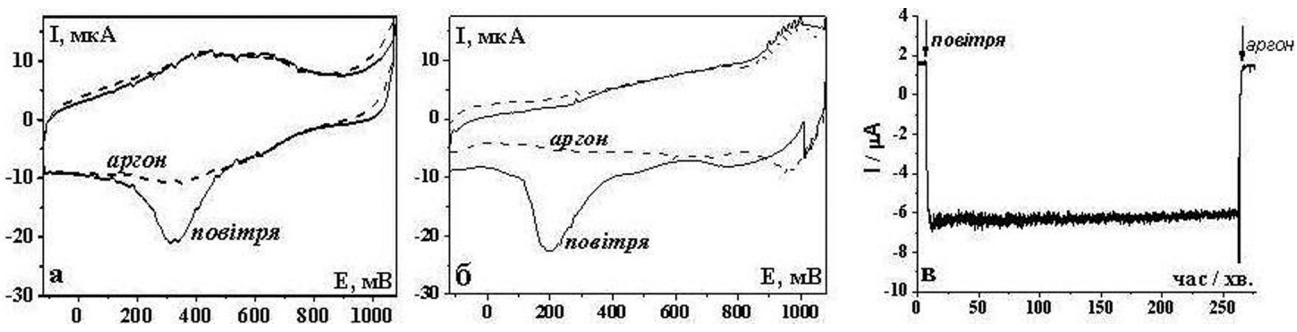


Рис. 4. ЦВА (а, б) та хроноамперограма (в), що отримані для СВ-електродів, модифікованих ПМФДА-Co/C (а, в) та ПІн-Co/ВНТ (б) у 0,1н0,1н H_2SO_4.

Проведені електрохімічні дослідження нанокомпозитів ЕПП-Fe/C та ЕПП-Fe/ВНТ, поряд з аналогами на основі кобальту, дали змогу оцінити вплив типу d-металу, який застосовувався при формуванні таких метал-полімерних електрокаталізаторів, на їхню активність у РВК. Але порівняння величин E_{onset} і E_{max}, якими характеризуються такі композиційні електрокаталізатори (табл. 1), не дозволяє однозначно відповісти на питання які саме нанокомпозити (на основі Co або Fe) є ефективнішими у зазначеному процесі. Наприклад, для ПІн-Fe/C та ПІн-Co/C значення E_{onset} і E_{max} є близькими, ефективність у РВК ПМФДА-Fe/C та ПІн-Fe/ВНТ є нижчою, порівняно з аналогами на основі Co, а заміна кобальту на залізо в метал-полімерному електрокаталізаторі ПМФДА-Fe/ВНТ призводить до помітного анодного зміщення E_{onset} (табл. 1).

Важливою характеристикою електрокаталізаторів є стабільність прояву їхньої активності в процесі функціонування. Як видно з наведеної рис. 4 в хроноамперограми (E = 180 мВ, відн. RHE) для СВ електроду, модифікованого ПМФДА-Co/C, введення в електрохімічну комірку повітря спричиняє появу електрокаталітичного струму, який швидко досягає стаціонарного стану і не зазнає істотного зниження в часі. Втрата активності такого електрокаталізатору в РВК складала менше 5% наприкінці 4 год., що свідчить про його достатньо високу стабільність у кислому електроліті [7]. Інші одержані метал-полімерні електрокаталізатори характеризувались близькими значеннями стабільності у РВК.

Таким чином, в результаті проведених досліджень одержано нові багатокомпонентні метал-полімерні композити на основі N-вмісних супряжених полімерів (ПМФДА, ПОФДА, ПІн, ПАІн, ПАХ), кобальту (заліза) та нанорозмірних вуглецевих матеріалів (ацетиленова сажа, ВНТ, ЧВОГ) – нанокомпозиційні електрокаталізатори РВК для низькотемпературних паливних елементів, що не містять благородних металів. Виявлено, що як електрокаталізатори РВК в 0,1н H_2SO_4 одержані композити визначаються достатньо високою стабільністю в процесі функціонування і характеризуються значеннями потенціалів появи каталітичного струму (E_{onset} – до ~ 580 мВ, відн. RHE) та його максимуму (E_{max} – до 340 мВ,відн. RHE). Встановлено вплив природи полімерної, металевої та вуглецевої складових нанокомпозитів на прояв ними електрокаталітичної активності у РВК. Показано, що активність у РВК метал-полімерного композиту ПМФДА-Co/C помітно перевищує встановлену раніше для подібного композиту на основі ПАн.

Електрохімічна утилізація діоксиду вуглецю – побічного продукту одержання водню – шляхом карбоксилювання фторвмісних органічних сполук на електродах, модифікованих вуглецевими нанотрубками

Одним з основних недоліків домінуючих на сьогодні процесів одержання водню з вуглеводневої сировини є великі викиди оксидів вуглецю, що стримує розвиток водневої енергетики як екологічно сприйнятливої галузі і потребує пошуку нетрадиційних шляхів утилізації моно- та діоксиду вуглецю.

Раніше нами було показано [1], що досить ефективним методом утилізації CO_2 може бути електронно-індуковане введення його в різні органічні субстрати з одержанням низки комерційно важливих продуктів.

В даній роботі нами вивчена можливість здійснення процесів сумісної електрохімічної конверсії діоксиду вуглецю з фреонами з одержанням цінних органічних продуктів з використанням СВ-електродів, модифікованих багатостінними вуглецевими нанотрубками (ВНТ). Модифіковані ВНТ скловуглецеві електроди привертають увагу тим, що виявляють досить високу стійкість в електрохімічних процесах, які проводяться в органічних розчинниках. З іншого боку, модифіковані ВНТ електроди можуть проявляти електрокаталітичний ефект при відновлені різних органічних деполяризаторів [9–11], що може бути пов'язано з великою питомою поверхнею таких електродів, наявністю на ній функціональних груп, а також специфічною адсорбцією на них органічних субстратів. Разом з тим ВНТ володіють топологічними дефектами поверхні (наявністю чотирьох-, п'яти-, семи- і восьмичленних вуглецевих циклів в графенових шарах), що викликано особливостями протікання електродних реакцій на атомарно гострих ділянках наноструктурованого вуглецю, і при використанні модифікованих ВНТ електродів можно очікувати не тільки зростання швидкості електрохімічного процесу (внаслідок аномально високої питомої поверхні), але і зміни величини перенапруги електровідновлення деполяризатора. Це може відкривати можливість підвищення ефективності досліджуваних процесів електрохімічного карбоксилювання фреонів діоксидом вуглецю за рахунок проведення їх енергозаощаджуючих умовах.

В якості об'єктів дослідження використовували фторовані алкілгалогеніди: CF_3ClCCl_3 (F113a; Ep = -1,82 В /на СВ електроді/), $CF_3CHClBr$ (F114B1a), Ep = -1,06 В) та CF_3CFBr_2 (F114B2a) Ep = -1,77 В) (рис. 5).

Як показали результаті проведених досліджень, при переході від не модифікованого СВ електроду до модифікованого ВНТ струм піку відновлення в ЦВА фторалканів взростає в 3,5÷5.5 разів, а потенціал піку зсувається до 360 мВ в менш негативну область (рис. 5). Зростання струму може бути викликано збільшенням робочої площі поверхні катоду при нанесенні на нього ВНТ з розвиненою структурою. З іншого боку, на бічних гранях дефектів і на гранях кінцевих фрагментів нанотрубок електрохімічні процеси протікають легше, ніж на графенових площинах ВНТ, або, наприклад, на СВ електроді, що може бути причиною значного зниження перенапруги процесу катодної активації F113a і зміщення її потенціалу піку в менш негативну область.

У випадку сумісного відновлення обох субстратів – фреону F113a і діоксиду вуглецю, має місце значне збільшення струму їх піків в ЦВА при модифікації катоду, що може бути пов'язано не тільки з збільшенням робочої площі поверхні катоду з нанесенням нанотрубок та зниженням перенапруги активації, а й зміненою механізму процесу, в якому продукти відновлення фреону F113a

реагують з діоксидом вуглецю, що може призводити до введення CO_2 в молекулу фреону в якості функціональної групи.

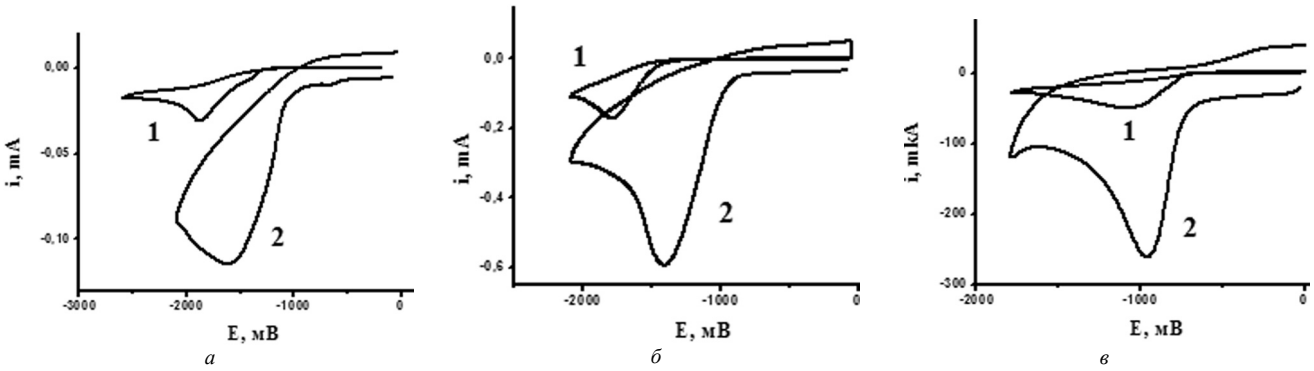
Для з'ясування можливості взаємодії інтермедіатів електрохімічного відновлення фторвмісних галогеналканів (CF_3CCl_3, $CF_3CHClBr$, CF_3CFBr_2) з діоксидом вуглецю і характеру його продуктів нами проведені препаративні дослідження з електролізу розчинів фторалканів у присутності CO_2 на СВ електроді, модифікованому ВНТ. При цьому встановлено, що електроліз протікає набагато швидше і характеризується більш високими значеннями густини струму (в 2÷3 рази) в порівнянні з процесом, який здійснювався на немодифікованому СВ електроді. Аналіз продуктів електролізу проводили методами ЯМР на ядрах ^{19}F та ІЧ- спектроскопії.

В ІЧ-спектрах продуктів електрохімічного відновлення зазначених фреонів в присутності CO_2 спостерігається широка інтенсивна смуга поглинання в області ν = =3440 $см^{-1}$, яка відноситься до коливань –ОН групи. Також присутня смуга поглинання з ν = 1600 $см^{-1}$, що належить С=О коливанням, яка, як і перша, не спостерігалася в ІЧ-спектрі вихідного фреону. Сигнали в області ν = =1100 ÷ 1400 $см^{-1}$ в ІЧ-спектрі характерні для поліфторзаміщених сполук.

В спектрах ЯМР на ядрах ^{19}F продуктів електролізу наявні сигнали (табл. 2), які можна віднести до наступних фторованих карбонових кислот: CF_3CH_2COOH, $CF_3CFHCOOH$, $CF_3CHClCOOH$ та $CF_3CFBrCOOH$. Їх присутність серед продуктів електролізу свідчить про протікання процесів електрохімічного карбоксилювання фторалканів з одержанням важливих фторвмісних пропіонових кислот, які знаходять широке практичне застосування.

Як встановлено нами в результаті аналізу методами ІЧ- та ЯМР-спектроскопії, серед інших продуктів препаративного електролізу сумісної конверсії фреонів з CO_2 має місце утворення фторованих алкенів і алканів (CF_3CHCl_2, CF_3CH_2Cl, CF_2=CHCl, тощо), серед яких найбільший комерційній інтерес має дифторхлоретилен. Вказані продукти утворюються в результаті катодного катодного дегалогенування фреонів.

Таким чином, в результаті проведених досліджень нами вперше показано, що діоксид вуглецю разом з низкою фреонів, може залучатися в процеси електрохімічної конверсії з отриманням цінних фторвмісних пропіонових кислот з досить високими виходами. Встановлено, що ефективність таких процесів може бути істотно підвищена за рахунок проведення їх на скловуглецевих електродах, модифікованих ВНТ.



а *б* *в*

Рис. 5. ЦВА відновлення фреонів CF_3ClCCl_3 (F113a, C = 5·10⁻³ М)(а), ($CF_3CHClBr$, C =3·10⁻³ М)(б) та CF_3CFBr_2(C = 1,5·10⁻³ М)(в) на немодифікованому СВ електроді (1) і СВ електроді, модифікованому ВНТ (2); ДМФА + 0,1 М Bu4NBF4; v = 0,2 В/с

Таблиця 2.

Виходи фторвмісних продуктів при електрохімічному карбоксилюванні фреонів з використанням СВ електроду, модифікованого ВНТ і параметри їх спектрів ЯМР на ядрах ^{19}F

Фреон	Продукти електрохімічного карбосилювання	Параметри сигналів в спектрах ЯМР на ядрах ^{19}F	Вихід, %
CF_3CCl_3	$CF_3CHClCOOH$	-CF_3 (3F), дубл., δ = -69,8 м.д.	27,1
	CF_3CH_2COOH	-CF_3 (3F), тр., δ =-62,5 м.д.	10,2
	CF_3CHCl_2	-CF_3 (3F), дубл., δ =-76,5 м.д.	40,0
	CF_3CH_2Cl	-CF_3 (3F), дубл., δ = -70,2 м.д.	5,0
	CF_2=CHCl	-(F), мулт., δ = =-86,5 м.д.; -(F) δ =-91,1 м.д.	4,0
$CF_3CHClBr$	CF_3CH_2COOH	-CF_3 (3F), тр., δ =-62,5 м.д.	31,0
	$CF_3CHClCOOH$	-CF_3 (3F), дубл., δ = -69,8 м.д.	1,5
	CF_3CH_2Cl	-CF_3 (3F), дубл., δ = -70,2 м.д.	25,0
	CF_2=CHCl	-(F), мулт., δ = =-86,5 м.д.; -(F) δ =-91,1 м.д.	21,0
CF_3CFBr_2	$CF_3CFHCOOH$	-CF_3 (3F), квдр, δ = -74,0 м.д., -FCH- (F) мулт. δ = -197,0 м.д	57,5
	$CF_3CFBrCOOH$	-CF_3 (3F), дубл, δ = -76,5 м.д., -FCBr- (F) квдр. δ = -125,8 м.д	10,3
	CF_3CFH_2	-CF_3 (3F), квдр, δ = -61,1 м.д., -FCH_2- (F) мулт. δ = -212 м.д	8,0

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Тітов В.Є., Лопушанська В.А., Бондаренко В.М., та ін. Нові електрохімічні процеси отримання водню// Фундаментальні проблеми водневої енергетики [за ред. В.Д. Походенка, В.В. Скороходa, Ю.М. Солоніна] – К.: "КІМ". – 2010. – С. 92–113.

*2. PosudievskyO.Yu., Khazieva O.A., Cherepanov V.V. et al. High yield of graphene by dispersant-free liquid exfoliation of mechanochemically delaminated graphite // J. Nanopart. Res. – 2013. – **15**, No. 11. – P. 2046.*

3. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия.-М., "Высшая школа". – 1984. – 519 с.

*4. Chen Z., Higgins D.,Yu A. et al. A review on non-precious metal electrocatalysts for PEM fuel cells // Energy Environ. Sci. – 2011. – **4**, No. 9. – P. 3167-3192.*

*5. Bashyam R, Zelenay P. A class of non-precious metalcomposite catalyst for fuel cells // Nature Lett. – 2006. – **443**, No. 7. – P. 63–66.*

*6. Millan W.M., Thompson T.T., Arriaga L.G., Smit M.A. Characterization of composite materials of electroconductive polymer and cobalt as electrocatalysts for the oxygen reduction reaction // Int. J. Hydrogen Energy. – 2009. – **34**, No. 2. – P. 694–702.*

*7. KurysYa.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**, No. 1. – P. 117-125.*

*8. Курысь Я.И., Уставицкая Е.А., Мазур Д.О. и др. Нанокомпозиционные электрокатализаторы восстановления кислорода на основе полииндола, кобальта и ацетиленовой сажи // Теорет. и эксперим. химия. - 2014. -**50**, № 6. – С. 367–374.*

9. Banks C.E., Davies T.J., Wildgoos G.G., Compton R.G. Electrocatalysis at graphite and nanotube modified electrodes: edge-plane sites and are the reactive sites // Chem. Comm. – 2005. –No.9. – P. 829-841.

*10. Banks C.E., Compton R.G. New electrodes for old: nanotubes to edge plane pyrolytic graphite // Analyst. – 2006. – **131**, No.1. – P. 15–21.*

11. Кривенко А.Г., Комарова Н.С. Электрохимия наноструктурированного углерода// Успехи химии. – 2008. – 77, № 11. – С. 995-1012.

ОДЕРЖАННЯ ВОДНЮ ШЛЯХОМ КОМБІНОВАНОГО РИФОРМІНГУ ПРИРОДНОГО ГАЗУ ТА МЕТАНОЛУ НА СТРУКТУРОВАНИХ КАТАЛІЗАТОРАХ

Процеси комбінованого риформінгу природного газу (метану та його гомологів C_2-C_4) є базовими для синтезу екологічно чистих палив і хімічних речовин; вважаються перспективними для глибокої переробки природного газу, одержання синтез-газу із регульованим співвідношенням CO/H_2 з подальшим використанням для промислового виробництва диметилового ефіру, спиртів, компонентів моторного палива. Переваги зріджених легких вуглеводнів (пропан-бутан, сумарний вміст в зрідженому нафтовому газі C_3H_8 та C_4H_{10} складає 95%) і спиртів щодо застосування в мобільних джерелах енергії обумовлено факторами безпеки [1–3]. Легкі вуглеводні, зокрема етан, пропан, бутан, характеризуються нижчими температурами конверсії порівняно з метаном, з іншого боку, високе співвідношення С/Н загострює проблему завуглецювання. Комбінований риформінг (поєднання ендотермічної парової конверсії та екзотермічного парціального окиснення) викликає інтерес також як спосіб окиснювальної конверсії алканів за умов, близьких до енергозаощаджуючого автотермічного режиму [4, 5].

Серед характеристик каталітичних систем водневої технології ключовими є конструкційна форма каталізатора, що забезпечує збільшення активності та зниження перепаду тиску, високі об'ємні швидкості, стійкість до завуглецювання, підвищені термостабільність та механічна міцність [6]. Супряження реакцій парового риформінгу і парціального окиснення легких алканів водночас з використанням структурованих каталізаторів зменшує ймовірність утворення елементарного вуглецю, що є ключовою проблемою, а також дозволяє оптимізувати тепловий режим процесу.

Метанол, що характеризується високою енергетичною густиною (H:C=4:1), відносною простотою отримання (з природного газу, вугілля, біомас), низькою вартістю, відноситься до перспективних носіїв водню, який отримують шляхом розкладу, парової конверсії, парціального окиснення, супряження парової конверсії і парціального окиснення метанолу – комбінованого риформінгу [7].

В роботі представлено результати розроблення інтеграційних процесів одержання водневого палива шляхом комбінованого риформінгу компонентів природного газу та метанолу на структурованих каталізаторах – композитах, нанесених на матриці стільникової структури.

Комбінований риформінг C_2-C_4 алканів

Раніше нами було реалізовано процес три-риформінгу метану (ТРМ) – синергетичної комбінації парового та вуглекислотного риформінгу сумісно з парціальним окисленням CH_4 на каталізаторах $Ni/(CeO_2, La_2O_3)/Al_2O_3$/кордієрит, які забезпечують стабільний перебіг ТРМ з високими конверсіями CH_4 та CO_2. Варіювання складу компонентів реакційної суміші (O_2, H_2O, CO_2) дозволяє регулювати співвідношення H_2/CO (1,4÷2,5) в синтез-газі, а також тепловий режим процесу, в т.ч. здійснювати його в автотермічному режимі [8].

Враховуючи актуальність розроблення процесу комбінованого риформінгу легких алканів, дослідження було спрямовано на визначення умов реалізації комбінованого паро-кисневого риформінгу C_2-C_4-алканів в присутності структурованих нікель-алюмооксидних каталізаторів ($Ni\text{-}Al_2O_3$/кордієрит), модифікованих оксидами рідкісноземельних елементів (ОРЗЕ) – CeO_2 та La_2O_3.

Загалом, процес окислювального риформінгу вуглеводневого палива (метану та C_2-C_4 гомологів) включають наступні реакції парціального окиснення (1) та парову конверсію (2), а вище ~600°С глибоке окислення (3) та вуглекислотну конверсію алканів (4):

$$C_nH_m + 0{,}5n\,O_2 \rightarrow n\,CO + 0{,}5m\,H_2 \qquad (1)$$

$$C_nH_m + n\,H_2O \leftrightarrows n\,CO + (n+0{,}5m)\,H_2 \qquad (2)$$

$$C_nH_m + (n+0{,}25m)\,O_2 \rightarrow n\,CO_2 + 0{,}5m\,H_2O \qquad (3)$$

$$C_nH_m + n\,CO_2 \leftrightarrows 2n\,CO + 0{,}5m\,H_2 \qquad (4)$$

Крім того, через значний вміст водяної пари та відносно невисоку температуру (350–650 °С) важливим стає утворення водню за реакцією водяного зсуву (5):

$$CO + H_2O \leftrightarrows H_2 + CO_2 \qquad (5)$$

В умовах конверсії C_2-C_4 алканів водяною парою нікель є одночасно каталізатором крекінгу, метанування, гідрогенолізу та ін.

Результати дослідження парового риформінгу C_2-C_4-алканів (етану, пропану та бутану) показали, що у продуктах риформінгу присутній метан, який може бути проміжним продуктом реакції окислення С2Н6, або продуктом побічних реакцій метанування СО та гідрогенолізу етану [9].

$$CO + 3H_2 \leftrightarrows CH_4 + H_2O \quad \Delta H° = -206{,}2\ кДж \qquad (6)$$

$$C_2H_6 + H_2 \leftrightarrows 2CH_4 \quad \Delta H° = -233{,}8\ кДж \qquad (7)$$

Утворення метану знижує селективність процесу по водню. При підвищенні температури, продукування CH_4 зменшується за рахунок зміщення рівноваги екзотермічних реакцій гідрогенолізу (7) та метанування (6) в бік

вихідних речовин, та його подальшого перетворення у водень, CO, CO_2 та інші продукти. Вуглекислий газ утворюється у реакції водяного зсуву (РВЗ), що є екзотермічною, а тому при підвищенні температури вміст CO_2 знижується і вище 600 °С становить близько 1%. Монооксид вуглецю окислюється до CO_2 за реакцією водяного зсуву та перетворюється на CH4 за реакцією метанування (6), в результаті чого вміст CO за середніх температур (350–500°С) є невеликим. Селективність по CO не перевищує 70% за температур вище 600 °С.

В присутності Ni-Al_2O_3/кордієрит каталізатора процес парового риформінгу етану розпочинається при 340–350 °С, а максимальна конверсія досягається при 500–570°С. Основним водень-вмісним продуктом в усьому діапазоні температур є H_2, селективність утворення складає 96%, що пов'язано з наявністю CH4 у продуктах реакції (~0,1%об). Сумарний вміст вуглець-вмісних продуктів при 620°С (за 100%-ї конверсії етану, $X_{C_2H_6}$) дещо нижче від стехіометрії процесу, що може свідчити про утворення інших продуктів, зокрема накопичення вуглецю. На користь останнього свідчить нижчий за 100% вихід водню, а також суттєве виділення вуглекислого газу при термо-програмованому окисленні киснем зразків нікель-алюмооксидних каталізаторів, що обговорено нижче.

Особливості перебігу процесів парової конверсії пропану і бутану (характер залежності від температури, вміст продуктів) аналогічні тим, що спостерігаються у риформінгу етану в присутності нікель-алюмооксидних каталізаторів. Селективність по водню зростає з підвищенням температури. При конверсії C3H8 до температури 450°С вміст CO в синтез-газі незначний і досягає максимуму лише при близько 650 °С; утворення побічних продуктів (CO_2 та CH_4) спостерігається в інтервалі 380–480°, при цьому вміст CH_4 досягає третини від вуглець-вмісних продуктів, з наступним зменшенням майже до повної відсутності при 600 °С.

Модифікування Ni Al_2O_3-каталізатора ОРЗЕ (La_2O_3, CeO_2) не впливає на характер залежності конверсії C_2-C_4-алканів та вмісту продуктів від температури, але приводить до зниження температури досягнення високих конверсій алканів на 50–100 °С. Також, введення до складу каталізатора La_2O_3 знижує температуру початку процесу на 20–50 °С, що пов'язано з впливом лантану на окисно-відновні характеристики каталізатора, зокрема на здатність до відновлення оксиду нікелю. Наявність CeO_2 в каталізаторі, навпаки, зумовлює підвищення температури початку процесу до 435 °С та появу гістерезису в температурній залежності конверсії C_3H_8 (яка характеризує активність каталізаторів). Отже, гістерезис каталітичної активності пов'язаний зі зміною фазового складу каталізатора – окисленого стану на відновлений за високих температур (вище 600 °С) та його підтримці завдяки водню, що утворюється у процесі конверсії.

Внаслідок метанування CO (6) та РВЗ (5) в присутності La-модифікованого каталізатора до температур ~390 °С за конверсії C_4H_{10} вище 80% практично відсутній CO, що важливо для збільшення виходу водню та при реалізації процесів конверсії, коли CO є небажаним продуктом, зокрема для низькотемпературних паливних комірок. Натомість, в присутності Ce-вмісного каталізатора вміст CO_2 в продуктах за температур вище 650 °С дуже незначний, що свідчить про уповільнення перебігу реакції водяного зсуву (5).

Температура початку конверсії C_4H_{10} в присутності La-модифікованого каталізатора склала 320–350 °С (порівняно з 300 ° та 350 °С для пропану та етану), тому за цим параметром бутан не є більш реакційно-здатним у паровому риформінгу ніж етан або пропан. Водночас, спостерігається зниження температури досягнення високих ступенів перетворення бутану до 370–400 °С, що призводить до появи в продуктах значної кількості метану.

Оскільки в процесі метанування CO (6) утворюється вода, можна очікувати, що варіюванням вмісту водяної пари можна регулювати кількість продукованого у синтез-газі метану, підвищуючи селективність по водню. Дослідження впливу вмісту водяної пари у реакційній суміші (РС) на процес парового риформінгу етану проводили при температурі 450 °С, в умовах досягнення ~ 90% конверсії алкану та утворення значних кількостей всіх продуктів реакції, зокрема і побічного – метану (Таблиця 1). Аналіз впливу співвідношення H_2O/C_nH_m на конверсію алканів та вміст продуктів свідчить про те, що в межах співвідношення H_2O/C_nH_m = 2,5–5 спостерігається тенденція до підвищення конверсії алкану та селективності по H_2, з подальшим підвищенням співвідношення реагентів (до 5–6) показники процесу знижуються. Проте на вміст метану у продуктах реакції варіювання співвідношення H_2O/алкан фактично не впливає за температур 400–450 °С.

Зазначені спостереження можна пояснити наступним чином: підвищення вмісту H_2O зсуває рівновагу у бік продуктів реакцій риформінгу алкану та водяного зсуву, проте за високого вмісту води каталізатор дещо втрачає активність через часткове окислення нікелю до оксиду. Одночасне зниження вмісту H_2, CO_2 та зростання вмісту CO в продуктах риформінгу свідчить про те, що при співвідношенні реагентів H_2O/C_nH_m > 5, уповільнюється РВЗ, що можливо при частковому окисленні металевого нікелю.

В присутності каталізаторів, модифікованих оксидами рідкісноземельних елементів – La_2O_3 та CeO_2 варіювання вмісту H_2O (в межах зміни співвідношення H_2O/C_nH_m = 2–6) також не призводить до суттєвих змін показників процесу. Більш суттєвим є вплив вмісту водяної пари в процесі парової конверсії пропану: в присутності каталізатора, модифікованого CeO_2, підвищення вдвічі вмісту H_2O призводить до зростання конверсії C_3H_8 – від 55% до ~80% та селективності по водню.

Кисень як більш реакційно-здатний окисник ніж водяна пара, при додаванні в реакційну суміш парового риформінгу алканів сприяє покращенню показників риформінгу, зокрема призводить до підвищення конверсії алкану та зменшення вмісту побічного продукту – метану (Таблиця 2). Додавання до РС парового риформінгу більше 1,5% кисню призводить до втрати активності каталізатора 6%NiO+5%Al_2O_3/кордієрит, що може бути пов'язане з окисленням активного компоненту нікелю до оксиду. Модифікування оксидами рідкісноземельних елементів La_2O_3 та CeO_2 підвищує стійкість каталізатора

Таблиця 1.

Вплив вмісту водяної пари на показники процесу парової конверсії C_2-C_4-алканів в присутності нікель-алюмооксидних каталізаторів

Каталізатор	Температура, °С	Співвідношення H_2O : C_nH_{2n+2}	Конверсія C_nH_{2n+2}, %	Вміст продуктів реакції, %об.			
				H_2	CO	CO_2	CH_4
Парова конверсія етану, 2,0 % об. C_2H_6							
4,5%NiO+3,5%Al_2O_3	450	2,5	89,8	5,5	0,4	1,5	1,4
		4–6	90,5	5,7	0,4	1,6	1,3
4%Al_2O_3+5%NiO +1%La_2O_3	450	2	89,0	5,3	0,4	0,9	1,4
		3–6	87,0–85,0	5,8–6,1	0,2	1,5	1,3
5%NiO+4%Al_2O_3 +1%CeO_2	455	2	91,2	7,1	2,5	1,2	0,1
		3–6	92,4	6,8–6,5	1,1	1,1	0,3
Парова конверсія пропану, 1,5 % об. C_3H_8							
6%NiO+5%Al_2O_3	390	3	58,0	3,5	0,1	1,1	0,5
		4–6	59,0–61,0	3,9	0,1	1,2	0,6
4%Al_2O_3+5%NiO +1%La_2O_3	390	3	96,0	3,6	0,3	1,1	2,1
		4–9	94,0–89,0	4,0–4,2	0,3	1,3	2,5
5%NiO+4%Al_2O_3 +1%CeO_2	390	3	55,0	3,7	0,2	0,8	0,7
		4	60,0	4,0	0,3	0,9	0,7
		6	81,0	4,2	0,4	1,2	0,8

Таблиця 2.

Вплив кисню в процесі комбінованого риформінгу C_2-C_3 алканів в присутності нікель-алюмооксидних каталізаторів

Каталізатор	Температура, °С	Вміст O_2, %об.	Конверсія C_nH_{2n+2}, %	Вміст продуктів реакції, %об.			
				H_2	CO	CO_2	CH_4
Риформінг етану, РС, %об: C_2H_6 – 2,0; H_2O – 7,8							
5%NiO+4%Al_2O_3 +1%La_2O_3	380	0	89,0	3,4	0,2	0,8	2,0
		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, РС, %об: C_3H_8 – 1,4; H_2O – 8,7							
6%NiO+5%Al_2O_3	420	0	45,0	3,7	0,2	1,0	0,4
		0,75	44,0	3,4	0,1	1,4	0,2
		1,25	49,5	4,1	0,2	1,3	0,6
5%NiO+4%Al_2O_3 +1%La_2O_3	390	0	35,0	3,4	0	0,9	0,6
		0,95	50,0	2,7	0	1,1	0,4
		1,2	52,0	1,8	0	1,1	0,3
5%NiO+4%Al_2O_3 +1%CeO_2	420	0	63,0	3,9	0,2	0,9	0,7
		0,65	65,0	3,8	0,15	1,4	0,5
		0,95	82,0	4,4	0,3	1,6	0,6

до дії кисню, зниження активності не спостерігається. Отже, стабілізуюча дія ОРЗЕ може бути пов'язана зі збереженням нікелю у відновленому (металічному) стані.

В присутності La-модифікованого каталізатора при додаванні ~1,5% O_2 кількість продукованого CH_4 зменшується вдвічі, водночас вдвічі зростає вміст CO_2 за практично постійного вмісту водню. Зростання конверсії алкану відбувається при його взаємодії з киснем та поглибленні процесу парового риформінгу за рахунок виділення теплоти екзотермічних реакцій парціального та глибокого окислення.

Як зазначалось вище, проблемою каталізаторів конверсії алканів є завуглецювання їх поверхні, що призводить до нестабільної роботи, оскільки утворення коксу в процесі парового риформінгу гомологів метану перебігає особливо легко [10, 11]. Причиною завуглецювання каталізаторів є перевищення швидкості утворення вуглецевих відкладень над їх конверсією, чому сприяє висока кислотність носія та каталізатора, яку нейтралізують шляхом введення модифікуючих добавок оксидів лужних, лужноземельних (Li, Na, K, Mg) та рідкісноземельних елементів (La, Ce, Y, Sm) [1, 10–13]. Регулювання окисно-відновних властивостей поверхні шляхом модифікування каталітичних композицій ОРЗЕ (CeO_2, La_2O_3) дозволяє уникнути утворення вуглецевих відкладень на поверхні каталізаторів за рахунок збільшення швидкості взаємодії вуглеводневих фрагментів з активованими формами кисню, що мігрують з поверхні оксидного носія до активної фази [14]. Альтернативним шляхом може бути додавання більш реакційно-здатного за водяну пару окисника, зокрема кисню.

Для оцінювання ступеня навуглецювання структурованих каталізаторів досліджено процес вигорання вуглецю, що накопичився на поверхні Ni-Al_2O_3/кордієрит у процесі парового риформінгу C_2-C_3-алканів методом термо-програмованого окиснення киснем (ТПОК) *in situ* в реакторі (після риформінгу). Результати наведено в Табл. 3.

Виділення значної кількості CO_2 в процесі ТПОК свідчить про схильність немодифікованого нікель-алюмінієвого каталізатора до накопичення вуглецю. Модифікування оксидами La_2O_3, CeO_2 значно підвищує стійкість каталізатора до навуглецювання у процесах парового риформінгу алканів. Так, кількість виділеного CO_2 зі

Таблиця 3.

Результати ТПОК нікель-алюмооксидних каталізаторів

Каталізатор	5,96%NiO+4,76%Al_2O_3	5%NiO+4%Al_2O_3 +1%CeO_2	5%NiO+4%Al_2O_3 +1%La_2O_3
після процесу парового риформінгу етану			
Сумарне виділення CO_2, мг/г кат.	60,2	19,4	15,6
Т макс. виділення CO_2, °С	600	400–700	600
Максимум виділення CO_2, мг/г кат./хв	2,3	~ 0,2	0,3
після процесу парового риформінгу пропану			
Сумарне виділення CO_2, мг/г кат.	100,0	3,3	
Т макс. виділення CO_2, °С	650	400–600	
Максимум виділення CO_2, мг/г кат./хв	1,5	0,07	

зразків La- та Ce-модифікованого каталізаторів на порядок менше, в порівнянні з немодифікованим зразком. Варто зазначити, що підвищенню стійкості до відкладення вуглецю сприяє зменшення кислотності поверхні каталізаторів [15] та збільшення дисперсності активного компоненту [16].

Таким чином, в результаті проведених досліджень стосовно оптимізації складу реакційної системи комбінованого процесу паро-кисневого риформінгу в присутності нікель-алюмооксидних каталізаторів на структурованих носіях встановлено, що збільшення надлишку H_2O призводить до підвищення виходу водню. Додавання кисню у реакційну суміш парової конверсії алканів C_2-C_4 призводить до підвищення конверсії алканів та збільшення виходу водню, дозволяє знизити надлишок водяної пари зі збереженням високих конверсій і виходу водню, у випадку парової конверсії етану та пропану – зменшити кількість побічних продуктів у синтез-газі.

Модифікування структурованих нікель-алюмооксидних каталізаторів Ni-Al_2O_3/кордієрит оксидами рідкісноземельних елементів (La_2O_3, CeO_2) значно підвищує їх стійкість до навуглецювання, що забезпечує продовження ресурсу їх роботи без регенерації. Модифікування каталізаторів оксидом церію дозволяє проводити процес паро-кисневої конверсії з мінімальним перебігом реакції водяного зсуву та майже повною відсутністю вуглекислого газу в продуктах реакції, що підвищує селективність процесу по CO. Модифікування каталізаторів оксидом лантану підвищує їх стійкість в кисень-вмісному середовищі, тобто в умовах комбінованого риформінгу C_2-C_4-алканів.

Комбінований риформінг метанолу

Як зазначалось вище, водень з метанолу одержують шляхом розкладу (8), парової конверсії (9), парціального окиснення (10), супряження реакцій (9) і (10) – комбінований риформінг, у тому числі за умов, наближених до автотермічного режиму (11) [7]:

$$CH_3OH = CO + 2H_2, \quad \Delta H^o = +91 \text{ кДж/моль} \qquad (8)$$

$$CH_3OH + H_2O = CO_2 + 3H_2, \quad D H^o = +49 \text{ кДж/моль} \qquad (9)$$

$$CH_3OH + 0{,}5O_2 = CO_2 + 2H_2, \quad \Delta H^o = -192 \text{ кДж/моль} \qquad (10)$$

$$4CH_3OH + 3H_2O + 0{,}5O_2 = 4CO_2 + 11H_2, \quad \Delta H^{573K} = 0 \text{ кДж/моль} \qquad (11)$$

Серед каталізаторів процесів риформінгу Cu-ZnO-вмісні композиції на гранульованих носіях (переважно Al2O3), близькі за складом до промислових каталізаторів синтезу метанолу, знаходяться в центрі підвищеної уваги дослідників [17–19], зважаючи на їх високу активність і знижені показники селективності утворення CO – побічного продукту, що дезактивує платинові електроди паливних комірок.

В роботах [20, 21] досліджено процеси розкладу і парціального окиснення метанолу в присутності каталізаторів Cu-ZnO-MxOy/Al_2O_3 (M: Ce, La, Ni), нанесених на елементи стільникової структури з кордієриту; з'ясовано характер впливу складових компонентів зазначених композицій на їх каталітичні властивості.

В даній роботі представлено результати досліджень перебігу реакцій кисневої, парової конверсії і комбінованого риформінгу (паро-кисневої конверсії) метанолу в присутності структурованих каталізаторів ZnO-CuO-MgO/Al_2O_3/кордієрит, зокрема, з'ясування впливу оксиду магнію як модифікуючої добавки ZnO-CuO-вмісних композицій, а також співвідношення реагентів на показники цільових процесів, насамперед вихід водню та селективність утворення CO.

Методики приготування каталізаторів та їх охарактеризування методами рентгенофазового аналізу і температурно-програмованого відновлення воднем (ТПВВ), описано в [20, 21]. Процеси парціального окиснення, парового і комбінованого риформінгу метанолу досліджували при атмосферному тиску з газохроматографічним контролем, пропускаючи реакційну суміш CH_3OH-H_2O(O_2)-Ar (30 $см^3$/хв, об'ємна швидкість 1250 $год^{-1}$) через реактор проточного типу з каталізатором у вигляді елементу стільникової структури (~1 г).

В табл. 4 представлено показники процесу парціального окиснення метанолу в присутності бінарного ZnO-

Таблиця 4.

Показники процесу парціального окиснення метанолу на металоксидних каталізаторах на структурованому носії Al_2O_3/кордієрит /4 об.% CH_3OH, (1–4) об.% O_2; $V_{CH3OH–O2–Ar}$ = 1250 $год^{-1}$/

Склад каталізатора, % мас.	O_2, об. %	T,°C	H_2	CO
			Вихід, %	Селективність, %
9%ZnO-7%CuO-0,5%MgO	1	290–535	91–99	43–48
	2	250–530	87–90	2–11
	4	330–530	27–29	1–3
8%ZnO-7%CuO	2	295-540	78-65	6-17

CuO і трикомпонентного ZnO-CuO-MgO-каталізаторів, складовими компонентами яких, згідно даних РФА (рис.1 а), є оксиди міді і магнію моноклінної і кубічної модифікації, відповідно, із середнім розміром кристалітів 24–32 нм (CuO) і 38 нм (MgO). Цинквмісну фазу ідентифіковано як алюмінат $ZnAl_2O_4$ – ганіт кубічної модифікації (22–26 нм); оксид алюмінію – рентгеноаморфний.

Як видно, за умов стехіометрії (CH_3OH/O_2=2/1), реакція парціального окиснення метанолу (3) на ZnO-MgO-CuO/Al_2O_3/кордієрит перебігає з показниками виходу водню (Y_{H2}) ~90%. В присутності бінарного каталізатора ZnO-CuO/Al_2O_3/кордієрит значення Y_{H2} не перевищували 78%.

Надлишок кисню (CH_3OH/O_2=1/1) призводить до суттєвого зниження Y_{H2} (27–29%) внаслідок перебігу реакції глибокого окиснення метанолу. Водночас, при нижчій від стехіометричної концентрації O_2 в газовій суміші (CH_3OH/O_2=1/0,25) спостерігається істотне підвищення селективності утворення монооксиду вуглецю як побічного продукту (SCO = 43–48%), що обумовлено розкладом метанолу. Слід зазначити, що в присутності ZnO CuO/Al_2O_3/кордієрит селективність утворення монооксиду вуглецю дещо перевищувала відповідні показники для модифікованого оксидом магнію каталізатора (при однаковому складі реакційної суміші). Окрім того, спостерігалось утворення незначної кількості метану (SCH_4~2%), імовірно, внаслідок перебігу реакції метанування $CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$.

На рис. 2 представлено показники процесів парової і паро-кисневої конверсії метанолу на каталізаторі ZnO-CuO-MgO/Al_2O_3/кордієрит, узагальнені в табл. 5 у співставленні з показниками для ZnO-CuO/Al_2O_3/кордієрит.

При багатократному надлишку H_2O в реакційній суміші (CH_3OH/H_2O=1/10) з підвищенням температури до 275 °С в процесі парової конверсії метанолу спостерігається поступове зростання виходу водню (рис. 2 а, кри-

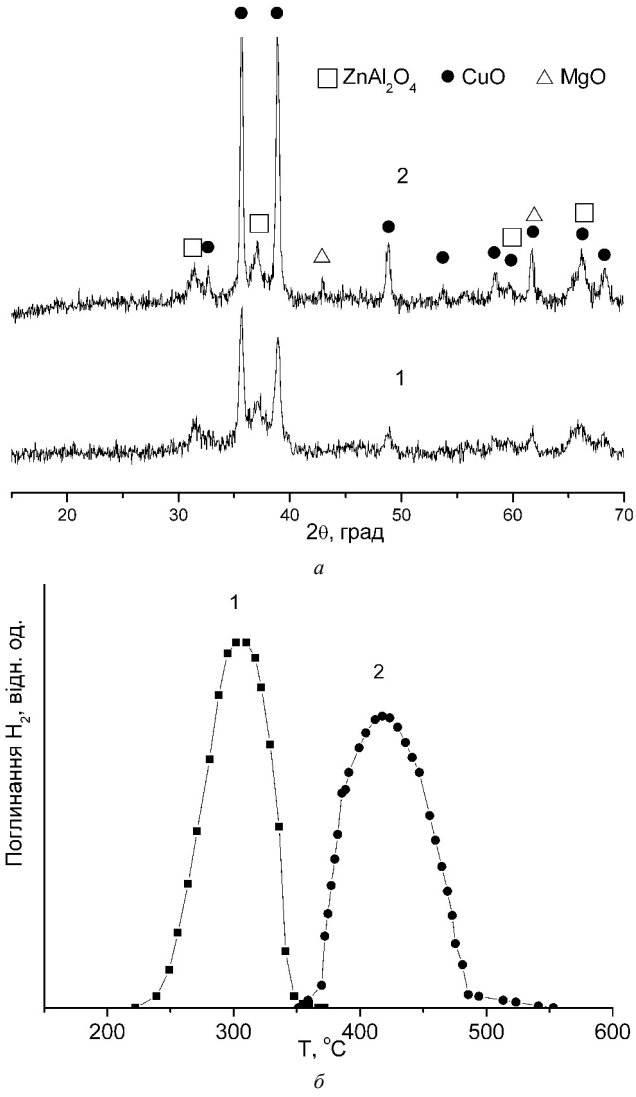


Рис. 1. Фізико-хімічні характеристики зразків каталізаторів: а) Дифрактограми зразків ZnO-CuO/Al_2O_3 (1) і ZnO-CuO-MgO/Al_2O_3 (2); б) Профілі ТПВВ зразків ZnO-CuO/Al_2O_3/кордієрит (1) і ZnO-CuO-MgO/Al_2O_3/кордієрит (2)

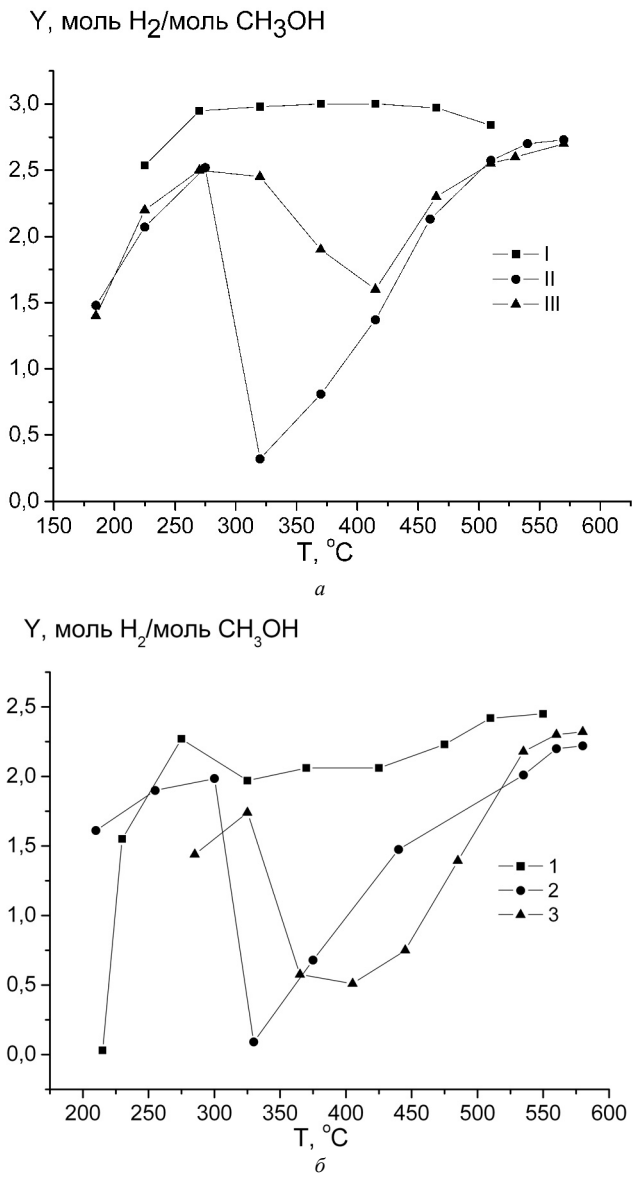


Рис. 2. Температурні залежності виходу водню в процесах риформінгу метанолу на каталізаторі 9%ZnO-7%CuO–0,5%MgO/Al2O3/кордієрит: а) парова конверсія, CH_3OH/H_2O: I) 1/10; II) 1/1; III) 1/2; б) комбінований риформінг, $CH_3OH/H_2O/O_2$: 1) 1/5/0,25; 2) 1/2/0,15; 3)1/0,75/0,08; $V_{CH3OH–H2O–(O2)–Ar}$ = 1250 год$^{-1}$.

Таблиця 5.

Показники процесів парового і паро-кисневого риформінгу метанолу в присутності металоксидних каталізаторів на структурованому носії Al_2O_3/кордієрит /$V_{CH3OH–H2O–(O2)–Ar}$ = 1250 год$^{-1}$/

Склад каталізатора, мас. %	Склад реакційної суміші $CH_3OH/H_2O/O_2$, об. %	H_2	CO
		Вихід, моль H_2/ моль CH_3OH / T,°C	Селективність, % / T, °C
9%ZnO-7%CuO-0,5%MgO	4,5/45/0	2,5–2,9/225–415	→0
	14,5/29/0	1,6–2,7/415–550	→0
	20/20/0	0,3–2,7/320–510	→0
	8/40/2	2,1–2,4/425–550	<2
	14,5/29/2,2	0,1–2,2/330–580	2–14/300–535
	26/19,5/2,2	0,5–2,3/405–580	5–11/445–560
6%ZnO-8%CuO	4,5/45/0	1,9–2,8/350–530	3–24/310–530
	14,5/29/0	0,7–2,3/320–560	2–34/270–560
	20/20/0	0,7–2,4/375–540	3–42/225–540
	14,5/29/2,2	0,6–1,9/320–545	3–49/225–545

ва I). Подальше підвищення температури практично не впливає на показники Y_{H2}. Водночас, за умов стехіометричного співвідношення реагентів (CH_3OH/H_2O=1/1), після початкового інтенсивного підвищення показників Y_{H2} при 275–300 °C має місце різке зниження виходу водню при 320 °C внаслідок витрати цільового продукту на відновлення оксиду міді – активного компоненту каталізатора риформінгу, подальше підвищення виходу водню з температурою може бути обумовлено каталітичною активністю металічної міді (крива II).

Менш різке зменшення виходу водню при співвідношенні реагентів CH_3OH/H_2O=1/2 у температурному інтервалі 270–415 °C (крива III) порівняно з CH_3OH/H_2O=1/1 (300–330°C) може бути обумовлено зниженням здатності до відновлення оксиду міді у надлишку водяної пари в реакційній суміші, що найбільшою мірою проявляється в умовах багатократного надлишку водяної пари і обумовлює відсутність мінімуму на кривій I, рис. 2а.

В процесі комбінованого риформінгу метанолу вплив співвідношення CH_3OH/H_2O на температурні залежності виходу водню (рис. 2 б) подібний до описаного вище для парової конверсії субстрату.

Слід зазначити, що процес парового риформінгу метанолу на ZnO-CuO-MgO/Al_2O_3/кордієрит в широкому інтервалі температур (230–500°C) перебігає практично без утворення монооксиду вуглецю як побічного продукту (табл. 6). В процесі комбінованого риформінгу при 5-кратному надлишку H_2O ($CH_3OH/H_2O/O_2$=1/5/0,25) селективність по CO не перевищувала 2% (при конверсії метанолу >95%). Водночас, з підвищенням співвідношення CH_3OH/H_2O ($CH_3OH/H_2O/O_2$ = 1/2/0,15), також за умов, що наближаються до автотермічного режиму ($CH_3OH/H_2O/O_2$ = 1/0,75/0,08), селективність утворення CO досягає 11–14%, що може бути обумовлено як розкладом метанолу, так і перебігом зворотньої реакції водяного зсуву $CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O$.

Згідно опублікованих даних, оксид магнію запобігає спіканню частинок активної фази CuO-ZnO-каталізаторів [22]. Натомість, поверхня зразка ZnO-CuO/Al_2O_3/кордієрит після витримування в потоці CH_3OH–Ar при ~500°C являла собою суцільний конгломерат частинок без чітких границь [20].

Окрім стабілізації високодисперсного стану активної фази, оксид магнію в складі каталізатора перешкоджає небажаному відновленню оксиду міді: температурний інтервал і максимум поглинання водню поверхнею ZnO-CuO-MgO/Al_2O_3/кордієрит (350–550 °C, T_m=425 °C) в ході ТПВВ істотно перевищують відповідні параметри для зразка ZnO CuO/Al_2O_3/кордієрит (220–365 °C, T_m=305 °C) (рис.1 б).

Зазначені відмінності в здатності до відновлення, імовірно, забезпечують менш різке зниження активності модифікованого оксидом магнію каталізатора в процесі парової конверсії метанолу за співвідношення CH_3OH/H_2O=1/2 (2,5–1,6 моль H_2/моль CH_3OH/270–415 °C) порівняно з бінарним ZnO-CuO-каталізатором (2,2–0,7 моль H_2/моль CH_3OH/270–320 °C).

Згідно отриманих результатів, показники виходу водню у присутності ZnO CuO/Al_2O_3/кордієрит дещо поступаються відповідним величинам для ZnO-CuO-MgO- каталізатора при істотному зростанні селективності утворення CO (S_{CO}→50%, табл. 6), що вказує на перебіг переважно розкладу метанолу. Наявність в продуктах процесів парового і комбінованого риформінгу CH_3OH метану (S_{CH4}~1–4%, 350–550°C), вірогідно, як і в реакції парціального окиснення субстрату, обумовлена перебігом побічної реакції метанування $CO + 3H_2 \rightarrow CH4 + H_2O$.

Таким чином, при модифікуванні оксидом магнію CuO-ZnO-каталітичних композицій на структурованому носії Al_2O_3/кордієрит досягається промотуючий ефект в процесах кисневої, парової та паро-кисневої конверсії метанолу, що забезпечує підвищення виходу водню водночас зі зниженням утворення монооксиду вуглецю як побічного продукту в широкому інтервалі температур 230–550 °C.

* * *

Подальші дослідження стосовно оптимізації складу металоксидних каталізаторів на керамічних структурованих носіях і параметрів здійснення процесів комбінованого риформінгу C_2-C_4 алканів та метанолу, особливо за умов автотермічного режиму, забезпечать досягнення вищих показників виходу водню і реалізацію новітніх високопродуктивних процесів і технологій водневої енергетики в промислових масштабах.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Laosiripojana N., Sangtongkitcharoen W., Assabumrungrat S. Catalytic steam reforming of ethane and propane over CeO_2-doped Ni/Al_2O_3 at SOFC temperature: Improvement of resistance toward carbon formation by the redox property of doping CeO_2 // Fuel.– 2006.– **85**.– P. 323–332.

2. Sago F., Fukuda S., Sato K., et al. Catalytic behavior of Ni/ZrxTi1"xO_2 and the effect of SiO_2 doping in oxidative steam reforming of n-butane // Int. J. Hydrogen Energy.– 2009.– **34**.– P. 8046–8052.

3. Eguchi K., Tanaka K., Matsui T., Kikuchi R. Reforming activity and carbon deposition on cermet catalysts for fuel electrodes of solid oxide fuel cells // Catal. Today.– 2009.– **146**.– P. 154–159.

4. Lim S.-S. S., Lee H.-J. J., Moon D.-J. J., et al. Autothermal reforming of propane over Ce modified $Ni/LaAlO_3$ perovskite-type catalysts // Chem. Eng. J.– 2009.– **152**.– P. 220–226.

5. Sato K., Nagaoka K., Nishiguchi H., Takita Y. n-C_4H_{10} autothermal reforming over MgO-supported base metal catalysts // Int. J. Hydrogen Energy.– 2009.– **34**.– P. 333–342.

6. Arutyunov V. S., Krylov O. V Oxidative conversion of methane // Russ. Chem. Rev.– 2007.– **74**.– P. 1111–1137.

7. Geissler K., Newson E., Vogel F., et al. Autothermal methanol reforming for hydrogen production in fuel cell applications // Phys. Chem. Chem. Phys.– 2001.– **3**.– P. 289–293.

8. Solov'ev S. A., Gubareni I. V., Kurilets Y. P., Orlik S. N. Tri-reforming of methane on structured Ni-containing catalysts // Theor. Exp. Chem.– 2012.– **48**.– P. 199–205.

9. Sohlberg K., Pantelides S. T., Pennycook S. J. Theoretical proposal: A tunable heterogeneous catalyst // Surf. Sci.– 2000.– **470**, P. L88-L92

10. Olafsen A., Daniel C., Schuurman Y., et al. Light alkanes CO_2 reforming to synthesis gas over Ni based catalysts // Catal. Today.– 2006.– **115**.– P. 179–185.

11. Reberg L. B., Jensen M. B., Olsbye U., 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**.– P. 250–260.

12. Rostrup-Nielsen J. R. Sulfur-passivated nickel catalysts for carbon-free steam reforming of methane // J. Catal.– 1984.– **85**.– P. 31–43.

13. Liu S., Xiong G., Yang W., et al. Partial oxidation of ethane to syngas over nickel-based catalysts modified by alkali metal oxide and rare earth metal oxide // 1999.– **63**.– P. 167–171.

14. Natesakhawat S., Oktar O., Ozkan U. S. Effect of lanthanide promotion on catalytic performance of sol–gel Ni/Al_2O_3 catalysts in steam reforming of propane // J. Mol. Catal. A Chem.– 2005.– **241**.– P. 133–146.

15. Gubareni I. V., Kurilets Y. P., Soloviev S. O. Effect of Additives La_2O_3 and CeO_2 on the Activity and Selectivity of $Ni-Al_2O_3$/Cordierite Catalysts in Steam Reforming of Methane // Theor. Exp. Chem.– 2014.– **50**.– P. 311–317.

16. Orlyk S. N., Kantserova M. R., Shashkova T. K., et al. Structure and size effects on the catalytic properties of complex metal oxide compositions in the oxidative conversion of methane // Theor. Exp. Chem.– 2013.– **49**.– P. 22–34.

17. Yong S. T., Ooi C. W., Chai S. P., Wu X. S. Review of methanol reforming-Cu-based catalysts, surface reaction mechanisms, and reaction schemes // Int. J. Hydrogen Energy.– 2013.– **38**.– P. 9541–9552.

18. Schuyten S., Wolf E. Selective Combinatorial Studies on Ce and Zr Promoted Cu/Zn/Pd Catalysts for Hydrogen Productio via Methanol Oxidative Reforming // Catal. Letters.– 2006. – **106**.– P. 7–14.

19. Sб S., Silva H., Brandгo L., et al. Catalysts for methanol steam reforming–A review // Appl. Catal. B Environ.– 2010.– **99**.– P. 43–57.

20. Kapran A. Y., Soloviev S. O., Orlyk S. N. Decomposition and partial oxidation of methanol over metal oxide Cu-Zn-Ce-based monoliths // React. Kinet. Mech. Catal.– 2010.– **101**.– P. 343–353.

21. Kapran A. Y., Orlyk S. N., Soloviev S. O. Decomposition of methanol on $ZnO(CeO_2, La_2O_3)$-CuO-NiO-based monoliths // React. Kinet. Mech. Catal.– 2015.– **114**.– P. 135–145.

22. Basile A., Parmaliana A., Tosti S., et al. Hydrogen production by methanol steam reforming carried out in membrane reactor on Cu/Zn/Mg-based catalyst // Catal. Today.– 2008.– **137**.– P. 17–22.

КАТАЛІТИЧНА ГАЗИФІКАЦІЯ ВОДНОЇ СУСПЕНЗІЇ БУРОГО ВУГІЛЛЯ УКРАЇНИ ЗА НАДКРИТИЧНИХ УМОВ

Вступ

Значна зацікавленість у водні як енергоносії зумовлена його найвищою питомою масовою теплоємністю. Але, як і будь-яка технологія, процес отримання водню для наступного його спалювання (у двигуні або паливній комірці) потребує енергозатрат. Відомі технології виробництва водню можуть супроводжуватися або не супроводжуватися супутнім вивільненням двооксиду вуглецю. Саме відношення кількості викидів останнього та технологічної ціни виробництва водню визначатиме ефективність водень-виробного процесу. Перше місце за екологічністю відносно викидів двооксиду вуглецю серед технологій виробництва енергії займають гідро- і вітрогенераторні перетворювачі та отримання водню електролізом води (рис. 1 [1]). Але їх вартісні показники поки що досить високі, і тому виробництво основних промислових об'ємів водню припадає на конверсію природного газу.

Україна має обмежені ресурси природного газу, тому втримання країни в потоці світового технічного прогресу в енергетичному секторі потребує залучення інших сировинних джерел, як відновлюваних, так і традиційних. Наявні значні поклади бурого вугілля можуть становити базу для розвитку вітчизняної водневої енергетики. Але відомі технології виробництва водню або водневмісного синтез-газу із вугілля при помірній вартості виробленої енергії викидають в атмосферу значну кількість CO_2, яка досягає 1200–2000 г/(кВт·год) (рис. 1 [1]). Зниження викидів до прийнятних значень 200–400 г/(кВт·год) за умов мінімізованих витрат на переробку вугілля при отриманні H_2 або сумішей (H_2 + CO, H_2 + CO_2) є *метою* нашого проекту.

Досягнення мети потребує розв'язку двох *задач*: 1) зниження вмісту оксидів вуглецю в продуктах переробки вугілля та 2) зниження вартості виробництва водню та/або суміші водню з оксидами вуглецю із вугілля з доведенням її (в ідеалі) до рівня вартості виробництва із природного газу. Перша задача розв'язується шляхом переведення процесу газифікації бурого вугілля з області високих температур традиційних процесів (900–1200 °С) до низьких значень (300–500 °С), що на дві третіх повинно скоротити об'єми викидів оксидів вуглецю. Прийнятну швидкість газифікації за цих умов має забезпечити підвищення тиску процесу до 24–30 МПа та застосування каталізаторів. Друга задача вирішується за рахунок технологічних прийомів: рекуперації теплових і стиснених газових потоків в електроенергію; зниження об'ємів реакційних пристроїв; рентабельне застосування отримуваних відходів; використання рідких і твердих каталітичних редокс-систем сумісно з протонпровідними мембранами для зниження вмісту оксидів вуглецю у водневмісному газі та підвищення швидкості утворення останнього.

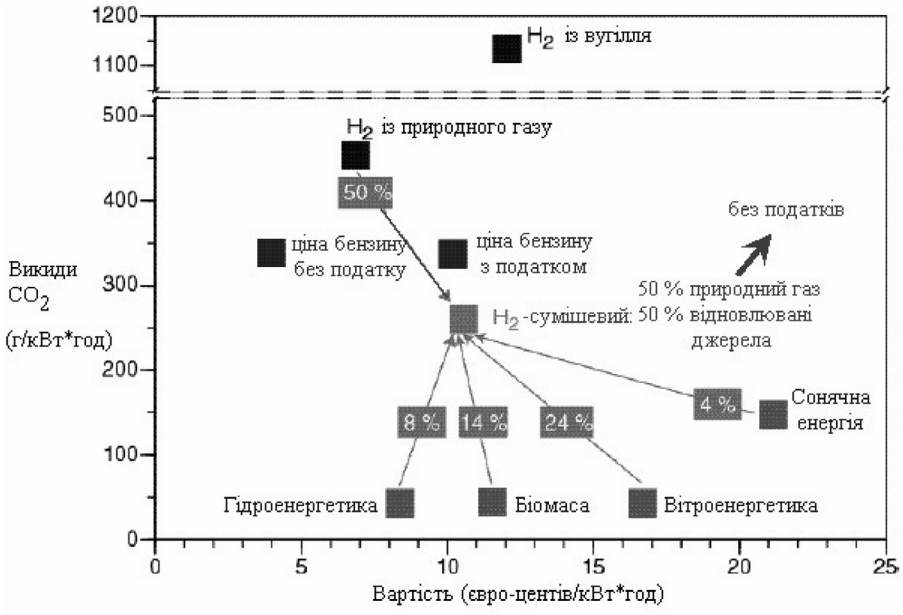


Рис. 1. Порівняння вартості (у цінах 2003 р.) електроенергії при її виробництві з водню, отримуваного з різних джерел, із бензином з урахуванням супутніх викидів CO_2 [1]

В поданій публікації наведено частину результатів досліджень з пошуку каталітичних систем для процесу газифікації бурого вугілля Олександрійського родовища у водному середовищі за надкритичних умов. Коло досліджених каталізаторів охоплює рідкі і тверді каталізатори кислотно-основної і біфункціональної природи. Активність обраних каталізаторів оцінена також в умовах введення в реакційну зону газифікації гідроксильних груп, отриманих в редокс-генераторі з наступних розділенням іонних потоків (редокс-потоків) на протонопровідних мембранах.

Експериментальна частина

Основним вузлом *каталітичної установки* цільового отримання водню газифікацією бурого вугілля (рис. 2а) є реактор (*6*), інтегрований з потоковим іонним генератором (*7*) з мінімальним мертвим об'ємом. Завдяки цьому каталітичні дослідження виконували в режимах традиційного проточного реактора або реактора з *in situ* генерацією іонних потоків.

Реактор (*6*) проточного типу об'ємом 250 см^3 попередньо завантажували водно-вугільною суспензією із каталізатором (масова частка 5–10 %) або без нього, після чого його герметизували. До реактора через потоковий іонний генератор (*7*), підключений знизу до входу у реактор (*6*), подавали воду за допомогою насосу (*3*) до стиснення реакційної суміші до 24 МПа. Надалі тиск підтримували сталим за допомогою регулятору тиску (*15*).

Реактор нагрівали до запланованої температури (від 320 до 450 °С) при подачі води (витрати ≤ 10 см^3/год.) В режимі роботи реактора без іонної генерації водно-вугільну суспензію піддавали гідротермальній газифікації, а утворювані продукти витіснялися подаваною водою протягом години у сепаратор (*16*). Звідти щогодини всю газову фазу відбирали на газо-хроматографічний аналіз, а суспензію і тверду фазу скидали з апарату без аналізу. Загальна робота реактора без перезавантаження складала 7–8 годин. Відбирання проб відбувався при температурах 330, 390 і 450 °С. Тиск підтримували в діапазоні 23–25 МПа для всіх досліджуваних температур.

В режимі роботи реактора з *in situ* генерацією іонної рідини після нагрівання реактора до заданої температури на *потоковий іонний (редокс) генератор* (*7*) подавали постійну напругу 5 В від блоку живлення Б5–50 (*13*) і реєстрували струм іонізації амперметром ВМ859CF (*14*). Потоковий іонний генератор являв собою електрохімічну комірку з двома врівноваженими зустрічними потоками зарядів. Зовнішня ланка ланцюга забезпечувалася потоком електронів від катода (*10*) до анода (*8*) через блок живлення (*13*). Внутрішня ланка струму виникала при іонізації води або водних розчинів каталізаторів в анодній частині генератора, відокремленій від катодної протонопровідною мембраною (*9*). Гідроксильні групи окислювалися на аноді (*8*) із нержавіючої сталі ∅ 5 мм, розміщеному в реакторі (*6*) коаксіально з ізольованим струмовиводом зверху реактора. Протони в гідратованому вигляді транспортувалися через протонопровідну мембрану (*9*) до катода (*10*). З катодної сторони щогодини кількісно відбирали газову фазу на аналіз. Кількість протонів і гідроксильних іонів, створених у реакційній суспензії, розраховували за відомою формулою визначення виходу за струмом, вимірюваним амперметром. Отримані результати співвідносили з кількістю виділеного в катодній частині водню. Розбіжність між розрахунковим і практичним значеннями не перевищувала 20 %.

Лабораторні дослідження виконували в умовах реактора з зовнішнім потоковим іонним генератором, який працював за температури не вище 120 °С. Промисловий процес газифікації водної суспензії вугільної сировини передбачає застосування високих температур до 500 °С та введення потокового генератора як внутрішньої складової реактора, а це жорстко посилює вимоги до температурної стабільності протонопровідних матеріалів за умов збереження високої густини потоку іонізованих частинок. У зв'язку з цим, як *протонопровідні матеріали* з високим рівнем власної або інжектованої провідності досліджено промислові зразки Nafion і полі-*n*-фенілентерефталамід (ППФТФА) та синтезовані полі(2,2'-(m-феніл-лен)-5,5'-бібензіміда-ол (ПБІ) і продукт окислювальної де-

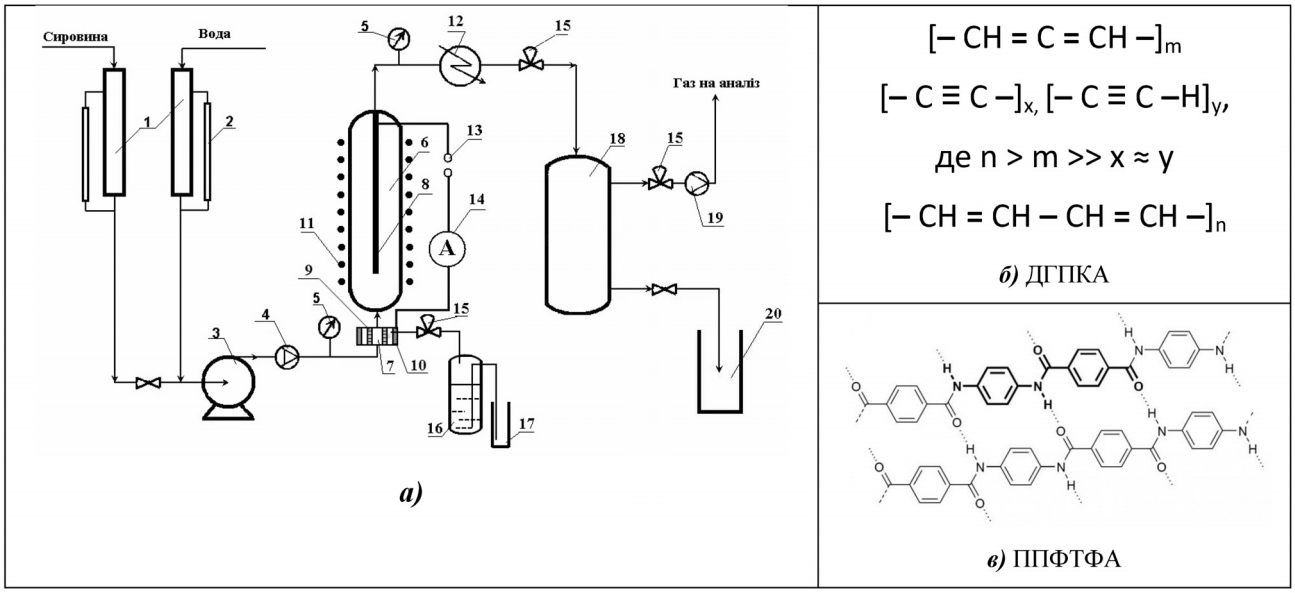


Рис. 2а. Принципова схема установки гідротермальної газифікації водної суспензії бурого вугілля під тиском 24 МПа: 1 – ємності подачі сировини; 2 – рівнемір; 3 – насос; 4 – клапан зворотний; 5 – манометри; 6 – реактор; 7 – потоковий іонний генератор; 8 – анод; 9 – протонопровідна мембрана; 10 – катод; 11 – піч; 12 – холодильник; 13 – блок живлення генератора; 14 – амперметр; 15 – регулятори тиску; 16 – гідрозакрив; 17 – технологічна ємність; 18 – сепаратор; 19 – лічильник газовий; 20 – ємності збору рідкої і твердої фаз;
Рис. 2б і 2в. Структури протонопровідних полімерів ДГПКА і ППФТФА

гідрополіконденсації ацетилену (ДГПКА). ДГПКА одержували шляхом полімеризації ацетилену в інертному середовищі в присутності солей двовалентної міді у відповідності з методикою [2]. Результатами елементного аналізу, Фур'є ІЧ-спектроскопії, рентгеноспектрального мікроаналізу та скануючої електронної мікроскопії показано, що синтезований полімер містить у своїй структурі системи спряжених зв'язків між атомами вуглецю (рис. 2б) [3]. ПБІ одержували шляхом поліконденсації дигідрату 3,3'-діамінобензидинтетрахлориду з ізофталевою кислотою у поліфосфорній кислоті при нагріванні з наступним виливом полімеру із розчину [4]. Порошок і пластинки ППФТФА отримували із прожареного до 350 °С на повітрі арамідного волокна Kevlar (DuPont, США) (структура на рис. 2в). Показано, що ДГПКА, ПБІ і ППФТФА та їх композити з інжектованою протонною провідністю на рівні 10^{-5}–10^{-4} См/см можна рекомендувати до застосування у високотемпературних потокових іонних генераторах. В лабораторних дослідженнях для низькотемпературного потокового генератора застосовували Nafion з власною протонною провідністю 10^{-2} См/см.

Як *модельну сировину* досліджували буре вугілля із масовою часткою вологи 2,7 %, органічної речовини – 72,5 %, золи – 24,8 %. Вміст елементів в трагічній речовині (%, мас.): С – 62,66; Н – 6,0; S – 4,96; N – 0,98; О (залишок) – 25,4.

Результати

Буре вугілля Олександрійського родовища за результатами технічного і елементного аналізу описується загальною формулою $C_{3,785}H_{2,175}S_{0,112}N_{0,151}O_{1,151}$. В складі водної суспензії під тиском 24 МПа вугілля починало газифікуватися *без додавання каталізатора* вже при 260 °С. Отримуваний продукт в результаті конверсії розділяється на три фази: газову, рідку і шламову. Основними газовими продуктами (в об'ємних відсотках) були водень (15–40), метан (10–25), двооксид вуглецю (35–75), азот (до 5), а також легкі вуглеводні (до 5). Газифікація прискорювалася в діапазоні температури 300–350 °С, який згідно з роботою [5] вважають субкритичним. Помітні швидкості утворення двооксиду вуглецю, метану і водню досягалися при переході до надкритичної температури вище 400 °С (рис. 3, стовпчики *1*).

Дослідженням *каталітичної газифікації* водно-вугільної суспензії показано, що додавання до реакційної суспензії мінеральних каталізаторів лужної та кислотної природи забезпечувало зростання швидкості утворення основних газових продуктів. Як лужні каталізатори досліджували рідкі промислові гідроксиди натрію і кальцію різної концентрації (стовпчики *3*–*6*) та карбонат натрію (*2*). Серед кислотних контактів обрано тверді промислові γ-оксид алюмінію (*7*) та алюмо-нікель-молібденовий (АНМ) каталізатор (*8*). Експериментально показано, що область 330–390 °С характеризується незначними швидкостями перетворення бурого вугілля в присутності різних добавок (стовпчики *2*–*6*), хоча і неістотно відрізняється від експерименту, де каталізатори не використовувалися (стовпчик *1*). Область 400–450 °С, на яку припадає критична точка системи вода-вугілля-каталізатор, різко відрізняється за швидкостями утворення основних газових продуктів процесу. Найвищу ефективність виявляє гідроксид кальцію, доданий у кількості 10 % до маси вугілля (стовпчики *5*). У меншій мірі ця добавка активна і в кількості 5 %. Характерно, що гідроксид кальцію підвищує загальну швидкість перетворення вугілля, не змінюючи селективності, на відміну від добавки NaOH (10 %, стовпчики *3*), яка значно менше впливає на перетворення вугілля в CO_2. Разом з тим, остання за активністю поступається карбонату натрію (19 % до маси вугілля, *2* на рис. 3). Зниження швидкості перетворення бурого вугілля в газові продукти спостерігається також при зниженні концентрації лужних добавок з 10 до 5 % (*6* і *4* проти *5* і *3*, відповідно). Додавання карбонату натрію (19 %) у цих дослідженнях виявилося неефективним в утворенні як метану, так і водню. Вочевидь, не лише катіони впливають на швидкість реакції перетворення бурого вугілля – не останню роль у газифікації відіграватиме і аніонна складова каталізатора.

Разом з тим, слід наголосити, що водень є продуктом процесу перетворення бурого вугілля як у присутності добавок, так і без них. Відсутність екстремального характеру залежності утворення продуктів гідрування вуглецю до метану та інших вуглеводнів свідчить про інертність утворюваного водню через високе значення його енергії іонізації. Однак існують каталітичні системи, які здатні знижувати цю енергію за рахунок хемосорбції молекули водню на ділянках металічного кластера з наступним формуванням атомарного водню, та його іонізації до протона [6]. Негативний заряд локалізується у каркасі аніона складної структури каталізатора. Типовим представником таких каталізаторів є система каталізатора Ni–MoO_3–Al_2O_3 (АНМ). Вона володіє двома типами активних центрів: кислотно-основними та окисно-відновними [7]. Досліджений г-оксид алюмінію володіє слабкою Бренстедівською кислотністю [8].

Виконаним циклом експериментів було показано, що оксид алюмінію в г-формі (*7*) проявляє нижчу активність порівняно з АНМ (*8*) в усіх контрольованих температурних точках. Таке зниження активності є очікуваним через те, що кількість кислотних центрів Бренстеда оксиду алюмінію невелика [8]. Але вона цілком зіставлювана з кількістю бренстедівських кислотних центрів в каталізаторі АНМ, склад якого на 60 % забезпечується саме оксидом алюмінію. Можна передбачити, що різниця в активності цих каталізаторів припадає на другу складову АНМ – Ni/MoO_3. Так, для пари каталізаторів АНМ – γ-Al_2O_3 різниця між швидкостями утворення водню складає 0,2 мг/год (0,1 ммоль/год), а для метану ~ 3,36 мг/год (0,21 ммоль/год). Невелика різниця між швидкостями утворення водню на обох каталізаторах дозволяє передбачити, що водень на поверхні цих каталізаторів утворюється на одних і тих же центрах. Цей висновок підтверджується і роботами Чукіна [8], який передбачав і пізніше спостерігав утворення водню на γ-Al_2O_3 в процесі деградації бренстедівських центрів. Двократне зростання швидкості утворення метану на АНМ свідчить про перебіг реакції гідрування на угрупованні Ni/MoO3, яка володіє значним функціоналом у редокс-процесах.

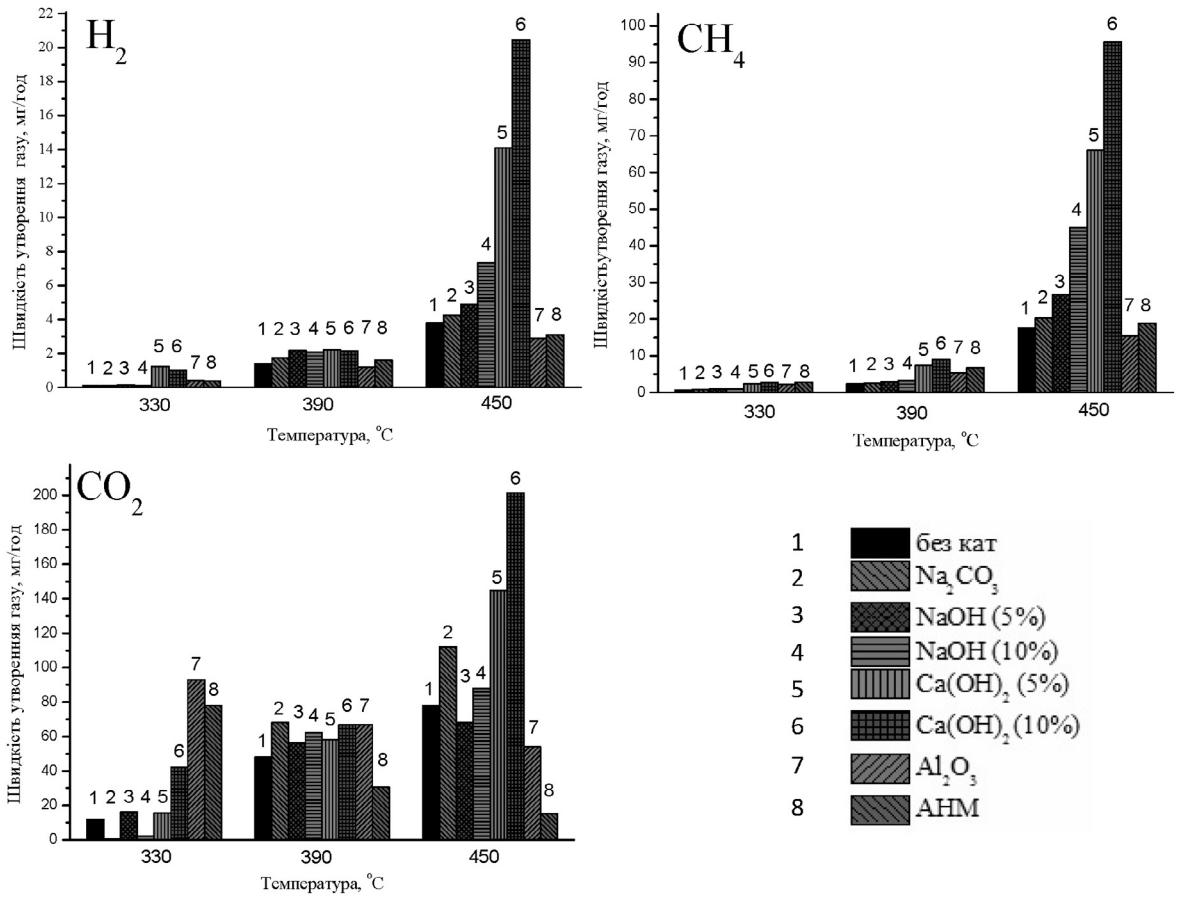


Рис. 3. Залежність швидкості утворення основних газових продуктів при газифікації водно-вугільної суспензії при 24 МПа від температури і типу каталізатора

Не менш цікаво для "кислої" групи каталізаторів відбувається утворення вуглекислого газу при конверсії бурого вугілля за надкритичних умов. Так, з підвищенням температури вміст CO_2 в пробах монотонно знижується і за надкритичних умов його утворення є мінімальним (*7–8*) порівняно з групою лужних каталізаторів (*2–6*). Причому в більшій мірі зниження вмісту CO_2 спостерігається для АНМ каталізатора (15,42 мг/год або 0,35 ммоль/год). Таку поведінку вуглекислого газу можна пов'язати з механізмом його утворення на поверхні вуглецевих сполук бурого вугілля. В цьому випадку утворення CO_2 відбувається через розклад поверхневих і внутрішніх кисневмісних угруповань вугілля (–OH, =C=O, ≡ *C*–O– *C* ≡, –COOH).

Дослідження впливу генерації редокс-потоків, зокрема гідроксильних груп, на перебіг газифікації водної суспензії бурого вугілля здійснювали в присутності трьох каталізаторів $Ca(OH)_2$, NaOH і АНМ. Було показано, що генерація гідроксилів в зону газифікації вугілля в присутності лужних зразків прискорювала формування водню за докритичної температури і дещо загальмовувала його за надкритичної порівняно з суто каталітичним процесом (рис. 4, криві 1 і 3 відповідно). Швидкість накопичення гідроксильних іонів оцінювали за швидкістю протоноутворення, а її, в свою чергу, розраховували із інтенсивності іонної генерації, реєстрованої за показниками амперметра (на рис. 4 криві 4 та у табл. 1 стовпчики *2* і *3*). Криві *2* відповідають максимальному теоретично можливому виходу водню, одержуваному в потоковому редокс-генераторі за певних значень реєстрованого струму (криві *4*). Необхідно відмітити, що перетин критичної точки на температурній кривій призводив до значного зниження інтенсивності іонної генерації. Характер кривої 4 визначався робочими параметрами генераторної комірки і критичними властивостями води як робочого електроліту.

Показано, що практичний вихід водню (криві *1*) в присутності NaOH і $Ca(OH)_2$ порівняно із теоретичним воднем, утворюваним при електролізі води (криві *2*), становив від 20 % при 330 °С до 360 % при 450 °С. Тобто, практично утворюваний водень має щонайменше електролізне і каталітичне походження. Практичний вихід водню для всіх каталізаторів (криві *1*) за докритичної температури перевершував каталітичний (криві *3*) на 70–80 %, що свідчить про позитивний вплив подачі гідроксильних іонів на утворення водню при газифікації водно-вугільної суспензії у докритичному діапазоні температури. Цей вплив не був пропорційним. Гальмування швидкості утворення водню за надкритичної температури (-40 % при 450 °С) може бути зумовлене різким зниженням інтенсивності іонних потоків з 0,039 до 0,0015 А, що відповідало зниженню концентрації гідроксилів у реакційній рідині щонайменше на порядок (з 10^{17} до 10^{16} шт. за даними табл. 1, стовпчик *5*). Подача гідроксильних груп в зону газифікації бурого вугілля в присутності NaOH і $Ca(OH)_2$

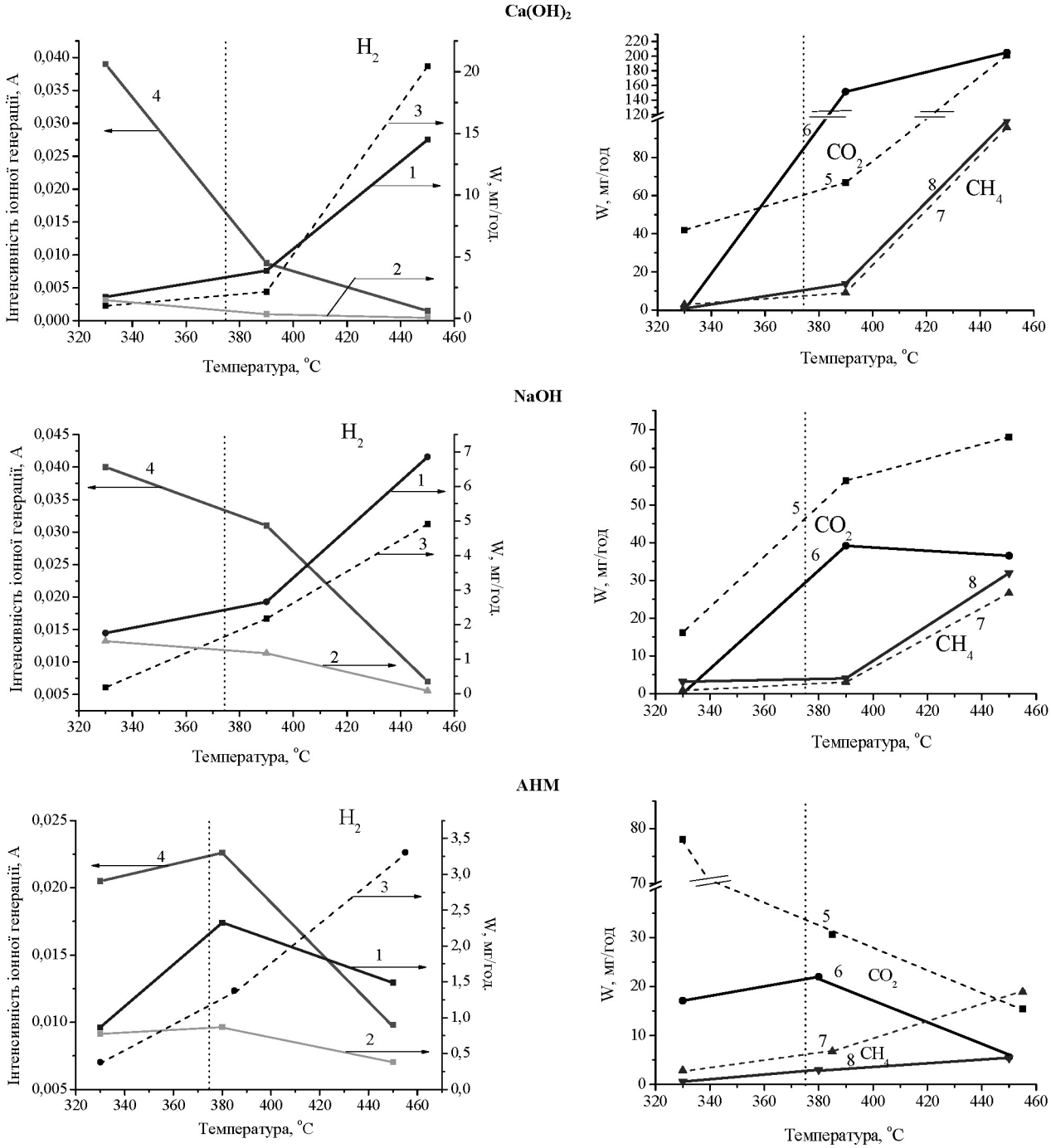


Рис. 4. Залежність швидкості утворення основних газів при газифікації водно-вугільної суспензії при 24 МПа та постійній напрузі 5 В від температури і каталізатора. Суцільні лінії – при генерації гідроксилів: 1 – практична швидкість утворення H_2; 2 – теоретичний вихід H_2 за струмом; 4 – інтенсивність іонної генерації; 6 – швидкість утворення CO_2; 8 – швидкість утворення CH_4. **Переривчасті лінії –** ***швидкості утворення продуктів без генерації гідроксилів: 3 – H_2; 5 – CO_2; 7 – CH_4.***

(мас. частка 5 і 10 % відповідно) дещо підвищувала швидкість реакції метаноутворення порівняно із режимом без генерації гідроксилів (криві *8* і *7* відповідно). Спільним для двох представників лужних каталізаторів при генерації гідроксилів в зону газифікації водовугільної суспензії було різке гальмування утворення CO2 в докритичній області температур (рис. 4, криві *6* і *5*), що дозволило отримати газ з об'ємною часткою водню до 80–90 % (рис. 5).

Зміна природи каталізатора з лужної на кислотну змінила загальну картину газоутворення. Так, генерація активних гідроксильних частинок в зону газифікації бурого вугілля в присутності АНМ в докритичній області температури підвищила цільовий вихід водню майже вдвічі порівняно із режимом без генерації гідроксилів (рис. 4, криві *1* і *3* відповідно) і знижує швидкості утворення CH_4 (крива *8* порівняно з *7*) і дуже різко – CO_2 (крива *6* до *5*). За надкритичної температури генерація гідроксилів спричи-

Таблиця 1.

Розрахунок швидкості генерації протонів і гідроксильних груп в потоковому іонному генераторі, суміщеному з каталітичним реактором газифікації

Каталізатор	Температура, °С	Струм іонної генерації, А	Швидкість генерації H^+, шт./с, в генераторі	Швидкість подачі OH^-, шт./с, генерованих в генераторі [9]	Маса водню, що генерується внаслідок електролізу, мг/год, (теоретичний)	Маса водню в каталізі при іонній генерації, мг/год (згідно з даними **рис. 4**)		Частка електролізного водню, %		Маса водню в каталізі без іонної генерації, мг/год (відповідно до даних **рис. 3**)	
						Без урахування водню метану (практичний)	З урахуванням водню метану	Без урахування водню метану	З урахуванням водню метану	Без урахування водню метану	З урахуванням водню метану
АНМ	330	0,0205	$1,29 \cdot 10^{17}$	$1,29 \cdot 10^{17}$	0,772	0,867	0,9733	89,04	79,32	0,381	0,9155
	390	0,0226	$1,42 \cdot 10^{17}$	$1,42 \cdot 10^{17}$	0,851	2,327	2,889	36,57	29,46	1,6	2,8553
	450	0,0098	$6,17 \cdot 10^{16}$	$6,17 \cdot 10^{16}$	0,369	1,491	2,498	24,75	14,77	3,1	6,6325
NaOH	330	0,04	$2,52 \cdot 10^{17}$	$2,52 \cdot 10^{17}$	1,51	1,753	2,346	86,14	64,36	0,142	0,297
	390	0,031	$1,95 \cdot 10^{17}$	$1,95 \cdot 10^{17}$	1,17	2,654	3,405	44,08	34,36	2,17	2,736
	450	0,007	$4,41 \cdot 10^{16}$	$4,41 \cdot 10^{16}$	0,263	6,852	12,85	3,84	2,05	4,9	9,899
$Ca(OH)_2$	330	0,039	$2,46 \cdot 10^{17}$	$2,46 \cdot 10^{17}$	1,47	1,737	1,871	84,63	78,57	1,006	1,516
	390	0,0088	$5,54 \cdot 10^{16}$	$5,54 \cdot 10^{16}$	3,31	3,868	6,437	85,57	51,42	2,153	3,835
	450	0,0015	$9,44 \cdot 10^{15}$	$9,44 \cdot 10^{15}$	0,0565	14,489	33,113	0,39	0,17	20,442	38,391

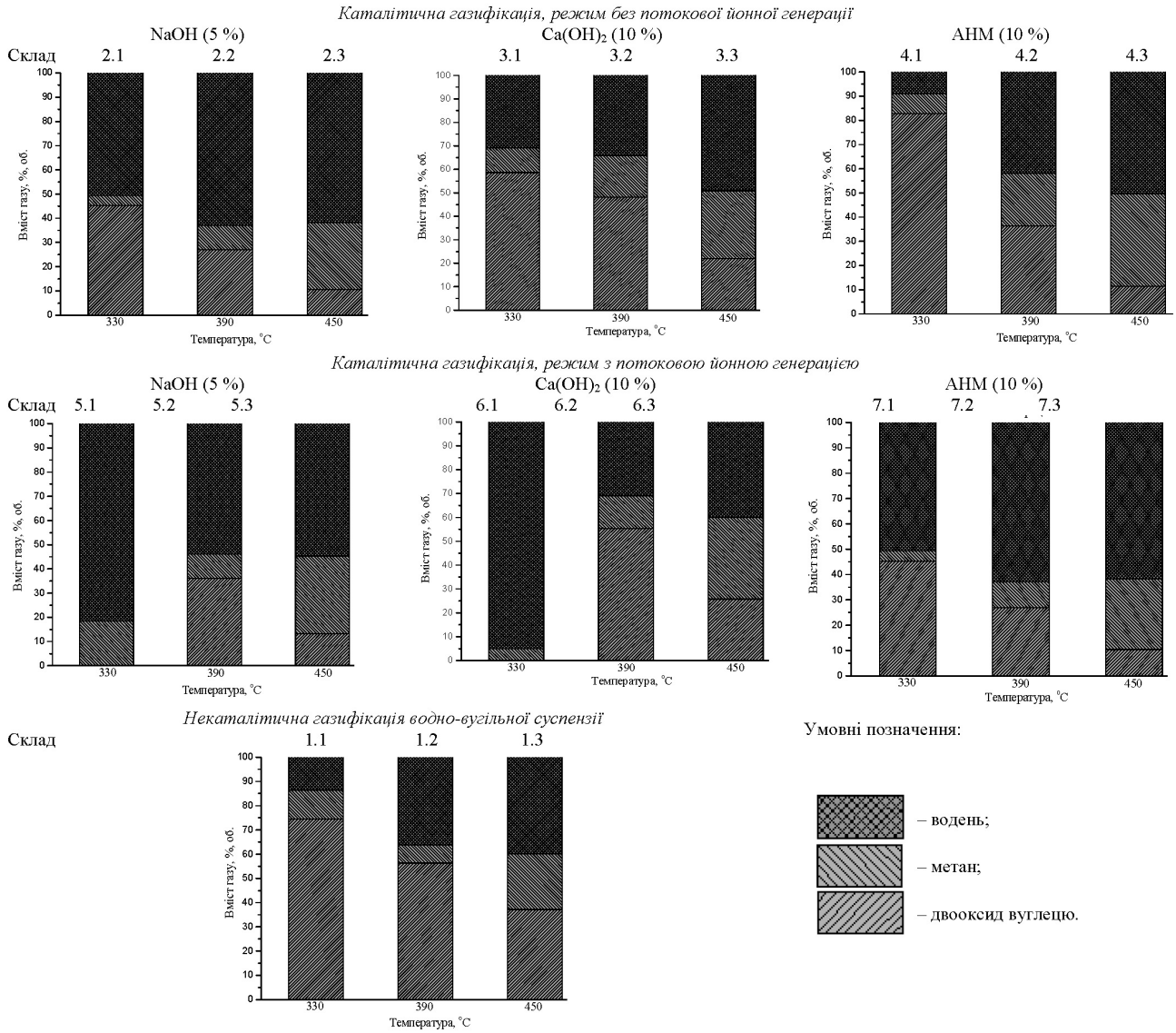


Рис. 5. Залежність об'ємної частки газів у газовій фазі гідротермальної газифікації водної суспензії бурого вугілля під тиском 24 МПа

нюла пригнічення усіх реакцій газоутворення порівняно із суто каталітичним процесом.

В цілому, було показано, що генерація гідроксильної рідини в зону газифікації водної суспензії бурого вугілля дозволила підвищити мольне відношення H_2/CO_2 в субкритичній області температури (до 374 °С). Зокрема, в присутності каталізатора АНМ кислотного типу відношення H_2/CO_2 зросло у 10 разів, а для гідроксидів натрію та кальцію приріст склав до чотирьох порядків. За надкритичної температури відношення H_2/CO_2 для АНМ і NaOH при генерації гідроксилів підвищилось до 1,25–2,6 разів [9].

Обговорення

Розрахунок відношення маси водню, зареєстрованого хроматографічно в складі газової фази каталізу на виході із реактора, до маси водню, внесеного в реактор із вугіллям, дав змогу оцінити внесок вугілля у генерацію водню.

Із складу вугілля брутто-формули $C_{3,785}H_{2,175}S_{0,112}N_{0,051}O_x$ можна розрахувати, що із одним міліграмом вуглецю із вугілля в газову фазу максимально може перейти 0,09575 мг водню. Знаючи конверсію вуглецю у газові CO_2 і CH_4 розрахували теоретичну масу водню, який міг утворитися із вугілля (табл. 2). Якщо прийняти, що водень газової фази повністю утворився із вугілля, тоді значення відношення (Мпр/Мтеорет) маси водню, зареєстрованого хроматографічно в складі газової фази каталізу, до маси водню, внесеного із вугіллям, не має виходити за межі множини {0…1}. Наведені ж у табл. 2 дані свідчать про те, що це відношення менше або близьке до одиниці в межах похибки для всіх каталізаторів – лише для режиму без іонної генерації при температурі 330 °С. Решта значень {1,292…35,58} вказують на присутність надлишкового водню, утвореного не з вугілля, а із іншої сировини. Єдиним претендентом на джерело водню за створених умов гідротермальної газифікації вугілля є вода. Аналіз отриманих даних дозволяє стверджувати про те, що за надкритичного тиску води при температурі вище 390 °С в режимі без генерації іонних потоків як мінімум від 22 до 73 % утворюваного водню генерується саме із води. Генерація іонних потоків підвищує частку водню із води до 50–95 % за рахунок електролізу. Це не виключає і 100 %-вої генерації водню із води, без участі водню вугілля.

Виявлений експериментальний факт участі води у формуванні водню при гідротермальній газифікації вугі-

Таблиця 2.

Розрахунок відношення маси водню, зареєстрованого хроматографічно в складі газової фази каталізу, до маси водню, внесеного із вугіллям

Каталізатор	Температура, °С	Маса газу, мг/год		Маса вуглецю в газі, мг/год		Маса вуглецю, що перейшов із вугілля у газ, мг/год	Маса водню, що відповідає **теоретичному** вмісту водню у вугіллі, який переходить у газову фазу мг/год	Маса водню, зареєстрованого **хроматографічно** у газовій фазі каталізу, мг/год			Відношення маси водню, практично отриманої в каталізі, до маси, розрахованої теоретично із вугілля, $M_{пр}/M_{теор}$
		CO_2	CH_4	CO_2	CH_4			H_2	із CH_4	сумарно	
без іонної генерації											
без каталіз	330	12	0,69	3,273	0,518	3,7902	**0,362914**	0,1	0,1294	**0,229**	**0,632**
	390	48	2,32	13,09	1,74	14,831	**1,42006**	1,4	0,435	**1,835**	**1,292**
	450	78	17,6	21,27	13,2	34,473	**3,300764**	3,8	3,3	**7,1**	**2,151**
NaOH	330	16,19	0,828	4,416	0,621	5,0365	**0,482241**	0,142	0,1553	**0,297**	**0,616**
	390	56,44	3,017	15,4	2,263	17,656	**1,690512**	2,17	0,5657	**2,736**	**1,618**
	450	68,07	26,66	18,57	20,0	38,56	**3,692076**	4,9	4,9988	**9,899**	**2,681**
$Ca(OH)_2$	330	41,98	2,72	11,45	2,04	13,489	**1,29158**	1,006	0,51	**1,516**	**1,174**
	390	66,87	8,97	18,24	6,728	24,965	**2,390377**	2,153	1,6819	**3,835**	**1,604**
	450	201,6	95,73	54,97	71,8	126,77	**12,13808**	20,44	17,95	**38,39**	**3,163**
АНМ	330	78,06	2,856	21,29	2,142	23,43	**2,243396**	0,38	0,5355	**0,916**	**0,408**
	390	30,6	6,695	8,346	5,021	13,367	**1,279862**	1,6	1,2553	**2,855**	**2,231**
	450	15,42	18,84	4,206	14,13	18,336	**1,75562**	3,1	3,5325	**6,633**	**3,778**
	з іонною генерацією										
NaOH	330	0,05	3,16	0,014	2,37	2,3836	**0,228233**	1,753	0,5925	**2,346**	**10,28**
	390	39,2	4,005	10,69	3,004	13,694	**1,311159**	2,654	0,7509	**3,405**	**2,597**
	450	36,6	31,99	9,982	23,99	33,974	**3,252969**	6,852	5,9979	**12,85**	**3,95**
$Ca(OH)_2$	330	0,05	0,714	0,014	0,536	0,5491	**0,05258**	1,737	0,1339	**1,871**	**35,58**
	390	151,3	13,7	41,27	10,27	51,544	**4,935301**	3,868	2,5686	**6,437**	**1,304**
	450	205,1	99,33	55,93	74,49	130,42	**12,48804**	14,49	18,624	**33,11**	**2,652**
АНМ	330	17,08	0,567	4,658	0,425	5,0834	**0,486739**	0,867	0,1063	**0,973**	**2**
	390	21,97	2,995	5,992	2,246	8,2381	**0,788795**	2,327	0,5616	**2,889**	**3,662**
	450	5,56	5,372	1,516	4,029	5,5454	**0,530969**	1,491	1,0073	**2,498**	**4,705**

лля спонукав до детальніших досліджень можливості отримання водню реакцією розщеплення води. Але утворення водню із води в створеній реакційній системі може відбуватися двома шляхами: каталітичним – на композитному каталізаторі на основі АНМ – і електрохімічним – внаслідок електролізу у потоковому генераторі. Відокремити каталітичний і електролізний внески можна при порівнянні даних табл. 1, в якій порівнюється маса водню, отриманої за одиницю часу, зареєстрованої методом газової хроматографії (*практичний*, стовпчик *6*), з масою водню, який мав би утворитися за одиницю часу за струмом (*теоретичний*, стовпчик *5*). Практичну масу водню визначали з урахуванням водню, який утворювався в результаті розкладу води і тут же витрачався на формування метану (стовпчик *7*).

З наведених у табл. 1 даних видно, що частка електролізного водню у розробленій реакційній системі може досягати високих значень (до 76–89 %). Проте стверджувати, що електроліз відіграє провідну роль у формуванні водню не можна, через те, що водень утворюється і в режимі без іонної генерації (стовпчик *10*), і іноді навіть у більшій кількості, ніж в режимі генерації іонної рідини. Разом з тим, виключити ймовірність формування водню із води як результат електролізу можна лише повністю елімінувавши умови електролізу. Це потребувало розробки нової реакційної комірки із введенням принципово нових поглядів на механізм електростатичних взаємодій на межі поділу "вугілля-вода" і врахування ряду додаткових факторів, які впливають на перебіг процесу гідротермальної газифікації водної суспензії бурого вугілля (дані готуються до публікації окремою роботою).

Готовність роботи до впровадження і перспективи

Застосування каталізаторів в газифікації 30 % водної суспензії бурого вугілля при температурі 330 °С під тиском 24 МПа дозволило отримати воденьвмісний газ складу (об. частка, %): H_2 (8÷10), CH_4 (8÷10) і CO_2 (84÷80) (рис. 5). Підвищення температури до 450 °С забезпечило утворення газу складу (об. частка, %): H2 (50÷52), CH_4 (35÷37) і CO_2 (15÷11). Активація каталізаторів генерацією іонних потоків інтенсивністю до 0,02 А при постійній напрузі 5 В при 330 °С і 24 МПа підвищила вміст водню у відхідному газі (об. частка, %): H_2 (48÷50), CH_4 (4÷5) і CO_2 (46÷48). Підвищення температури до 450 °С при генерації гідроксилів нарощує вміст водню щонайменше на 10 %, що дає газ складу (об. частка, %): H_2 (60÷62), CH_4 (12÷8) і CO_2 (28÷30). Результати виконаних тестувань лягли в основу Патенту України на винахід 107378 [10].

З даних рис. 5 видно, що отримані гази складу *2.2*, *3.3*, *4.3*, *5.3*, *6.3*, *7.2* і *7.3* містять близько 75 об. % CH_4 і H_2, а тому їх можна використовувати як горючі гази-паливо ТЕС. Гази *5.1* і *6.1* з вмістом водню більше 70 %, отримані за умов потокової генерації в зону газифікації гідроксильних іонів, можуть бути рекомендовані до виділення водню. За потреби горючий газ, що містить H2 і CH4, після відокремлення CO_2 можна не спалювати, а використовувати як сировину для синтезу інших необхідних продуктів. Окремими експериментами із складів *2.1*, *5.2* і *7.1* в лабораторних умовах отримано диметиловий етер і нижчі спирти C_1-C_4 для їх використання як компоненти моторних палив. Практично всі гази каталітичної конверсії водовугільного палива за критичних умов можна спрямувати на отримання мурашиної кислоти і формальдегіду як праймерів основного органічного синтезу.

Первинні економічні розрахунки показують, що шляхом каталітичної конверсії у надкритичній воді із однієї тонни бурого вугілля вологістю 55 % можна отримати 256 кубометрів горючого газу і 63 кг солярової фракції (рис. 6 [11]). Горючий газ за потреби можна конвертувати у диметиловий етер або спирти C_1-C_4, а також отримувати мурашину кислоту як першооснову цілого ряду процесів основного органічного синтезу. Супутнє переведення золи вугілля у 81 кг компоненту асфальтобетонів забезпечує безвідходність і екологічність розробленої технології каталітичної конверсії вугільної сировини за критичних умов.

Висновки

Отримані експериментальні дані з каталітичної газифікації водної суспензії бурого вугілля в діапазоні температур 330–450 °С під тиском 24 МПа показали можливість отримання газу, що містить водень, метан і двооксид вуглецю, з конверсією вугілля за прохід до 5 % на каталізаторах лужної природи і до 3,5 % на каталізаторах кислотної природи. Селективність по відношенню до утворення водню для обох типів каталізаторів вища у діапазоні температури 330–370 °С (субкритичний) порівняно з 390–450 °С (надкритичний).

Експериментально показано, що водень утворюється за рахунок перебігу реакції розкладу води; частка водню, що походить із води, в газовому продукті може досягати

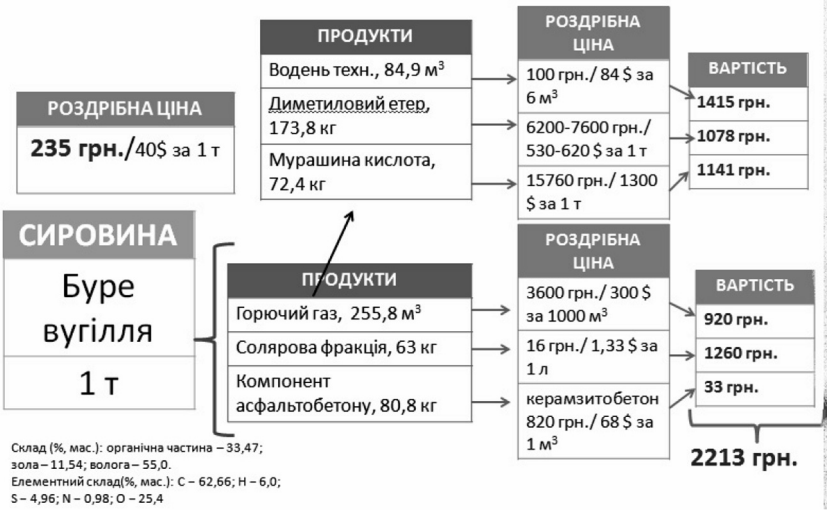


Рис. 6. Оціночні економічні показники надкритичної конверсії водної суспензії бурого вугілля Олександрійського родовища (в цінах 2014 р.) [11].

50–360 % по відношенню до частки водню, що походить із вугілля. Частку водню, отримуваного із води, можна збільшити за рахунок введення в реакційну зону гідроксильних груп, отриманих в генераторі іонних потоків з наступних розділенням останніх на протонопровідних мембранах.

Оцінені викиди двооксиду вуглецю за розробленим процесом отримання водню із вітчизняного бурого вугілля складають 650 г/(кВт·год), що дещо перевищує відповідні дані для виробництва водню із природного газу. Розрахункова вартість горючого газу H_2+CH_4, отримуваного газифікацією бурого вугілля, складає 160–180 $ за 1000 м^3 у цінах 2014 р.

Процес каталітичної газифікації водних суспензій бурого вугілля за надкритичних умов із застосуванням потокових редокс-генераторів дозволяє отримувати не лише водень і метан енергетичного призначення, але й нижчі спирти $C_1 – C_4$ та кислоти як сировину основного та тонкого органічного синтезу. Саме тому цей процес можна розглядати як вихід із енергетичної кризи та розв'язок питання сировинної бази хімічної промисловості України.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Rubbia C. Hydrogen at crossroads between science and politics. // 1st Hydrogen Energy Conf. – Grenoble, 2–3 September 2003.

2. Коршак В.В. Синтез полимерных ацетиленидов / В.В. Коршак, А.М. Сладков, Ю.П. Кудрявцев //Высокомолекулярные соединения. – 1960 –Т. 2. – № 12. – С. 1824–1827.

3. В.А. Бортишевський, Д.С. Каменських, С.Л. Мельникова, В.П. Кухар. Інжектована протонна провідність спряжених полімерів за високих температур // Доповіді НАН України. – 2011." № 12." С. 45–50.

4. Inorganic–organic composite electrolytes consisting of polybenzimidazole and Cs-substituted heteropoly acids and their application for medium temperature fuel cells / S-Y Oh, T. Yoshida, G. Kawamura, H. Muto, M. Sakai and A. Matsuda // J. Mater. Chem. – 2010. – V. 20. –P. 6359-6366.

5. A. Kruse, E. Dinjus. Review. Hot compressed water as reaction medium and reactant. Properties and synthesis reactions // J. of Supercritical Fluids.– 2007.– V. 39.– P. 362–380.

6. Скорчеллетти В.В. Теоретическая электрохимия. – Ленинград, ГХИ, 1970.

7. Танабе К. Твердые кислоты и основания. – Москва, Мир, 1973.

8. Чукин Г.Д. Строение оксида алюминия и катализаторов гидрообессеривания. Механизмы реакций. – Москва: Типография Паладин, ООО "Принта", 2010. – 288 с.

9. Р.В. Корж, В.А. Бортишевський, В.Г. Бурдейний. Дослідження газифікації водновугільної суспензії в присутності інжектованих гідроксилів при 330-450 °С і тиску 24,0 МПа // Зб. Катализ и нефтехимия.– 2012, № 21.– С. 70–75.

10. Патент на винахід Україна 107378. МПК (2013.01) C 10J 3/00, C 10J 3/04. Спосіб гідротермальної переробки відновлюваної біомаси: В.А. Бортишевський, Р.В. Корж; Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії – Заявка № и 2012 13064; Заявл. 16.11.2012; Опубл. 25.12.2014. Бюл. № 24, 2014 р.

11. В.А. Бортишевський, Р.В. Корж. Каталітична обробка водовугільної суспензії в критичних середовищах – спосіб отримання палива ТЕС і хімічних продуктів // Тезисы 10-й Междунар. научно-техн. конф. "Угольная теплоэнергетика: проблемы реабилитации и развития", Киев, 18-22 сентября 2014. – Киев, 2014. – С. 10–12.

ОТРИМАННЯ ВОДНЮ ТА ЛУГУ ПРИ ОЧИЩЕННІ ВОДИ ВІД ІОНІВ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ ЕЛЕКТРОБАРОМЕМБРАННИМ МЕТОДОМ

Однією з найбільш актуальних і важливих для енергетики України задач сьогодення є пошук альтернативних екологічно чистих джерел енергії. Рішенням цієї проблеми може стати використання водню як альтернативного джерела енергії. Крім того, він є екологічно чистим продуктом, оскільки при його використанні не виділяються шкідливі речовини.

Такою ж гострою екологічною проблемою є забруднення природних вод промивними водами гальванічних виробництв, зокрема, цинкування і промивними водами, що утворюються в процесі регенерації зернистих загрузок фільтрів станцій знезалізнення підземних вод. У першому випадку концентрація іонів Zn^{2+} у промивних водах становить 10–15 мг/дм^3, а в другому випадку концентрація іонів Fe^{3+} у промивних водах досягає 100–300 мг/дм^3.

Для очищення таких стічних вод широко використовують різні методи, зокрема, реагентні [1–5], але вони не завжди забезпечують гранично-допустимі концентрації (ГДК) цих іонів на скидання у каналізацію, наприклад, м. Києва, які становлять для іонів Zn^{2+} і Fe^{3+} відповідно 0,9 та 2,0 мг/дм^3 [6]. Тому розробка нових високоефективних методів очищення таких стічних вод є вкрай важливою й актуальною.

Для очищення промислових стічних вод знаходять застосування електробаромембранні методи з використанням неорганічних мембран, зокрема, пористих металевих трубок. Такі мембрани стійкі до хімічного, біологічного й термічного впливу, легко регенеруються зворотним потоком фільтрату або повітря.

Результати досліджень, що раніше були проведені в ІКХХВ НАН України [10–12], свідчать про перспективність використання електробаромембранного методу для очищення стічних вод і одночасного отримання водню. Досягти цього можна, використовуючи титанові трубчасті мембрани як катоди. При катодній поляризації пористої металевої трубки у воді, що містила іони Fe^{3+} і Zn^{2+}, в результаті її електролізу на поверхні катоду відбувалося осадження гідроксидів цих іонів з відводом лужного фільтрату. Як відомо [13], процес електролізу води супроводжується також виділенням на катоді газоподібного водню, який можна збирати з подальшим його використанням як екологічно чистого палива.

Метою роботи є дослідження фізико-хімічних закономірностей процесу очищення води від іонів Fe^{3+} і Zn^{2+} із супутнім отриманням водню і лугу електробаромембранним методом.

Дослідження проведені на лабораторної електробаромембранній установці, що працювала в проточно-рециркуляційному режимі і складалася з ємності для вихідного розчину, насоса, манометра, регулювальних вентилів, водопровідних полімерних трубок, комірки з органічного скла із металевою мембраною, що є катодом, і джерела постійного електричного струму "Power Supple 60U15A". Спіралеподібний анод із платини розташований всередині комірки зовні трубки-катода і відділений від неї капроновою сіткою. Вихідну воду подавали під тиском зовні трубки в один кінець корпуса комірки, а виводили – із протилежного його кінця, використовуючи рециркуляційний режим. Вода, протікаючи вздовж зовнішньої поверхні трубчастої мембрани-катода, що перебувала в полі постійного електричного струму, фільтрувалася всередину трубки та виводилася із неї з торцевої сторони фільтра.

При накладанні постійного електричного струму у результаті електролізу води та виділення лугу в прикатодному просторі титанової мембрани утворювалися гідроксосполуки іонів важких металів, стосовно яких мембрана проявляла більшу селективність, ніж до самих іонів. При цьому на мембрані-катоді виділявся водень, який під дією тиску разом з лужним фільтратом проходив крізь мембрану. Одержаний водень збирали в ємність з водяним затвором. Розділення водню і фільтрату дозволяло одночасно одержувати паливо та очищену від іонів металів воду (лужний розчин). Як альтернативний вид палива, водень можна використовувати, наприклад, в локальних енергетичних установках, а лужний розчин – в технологічному циклі для знежирення деталей або для інших технологічних потреб.

В експериментах використовували вітчизняну мікрофільтраційну мембрану, що являла собою пористу трубку зі спеченого титану. Робоча зовнішня поверхня трубки становила 0,656 дм^2, довжина – 190 мм, зовнішній і внутрішній діаметри відповідно – 12 і 8 мм. Густину струму розраховували стосовно зовнішньої (робочої) поверхні мембрани. Після кожного експерименту здійснювали очищення мембрани-катода зворотним потоком дистильованої води, підкисленої HNO_3.

За експериментальними даними були визначені розділові характеристики титанової мембрани: коефіцієнт затримки R (%)іонів Fe^{3+} і Zn^{2+} та її питома продуктивність J_v (м^3/(м^2·год)) [14]. Для досліджень використані модельні розчини солей $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ і $ZnCl_2$, які були приготовлені на водопровідній воді та містили іони Zn^{2+} з концентра-

цією 20,0–60,0 мг/дм^3 і іони Fe^{3+} – 4,0–200,0 мг/дм^3. Це відповідало вмісту іонів Zn^{2+} у промивних водах гальванічних виробництв та іонів Fe^{3+} у промивних водах станцій знезалізнювання підземних вод [15].

Аналіз на вміст іонів Zn^{2+} у розчинах проводили атомно-абсорційним методом на спектрофотометрі (ААС) З-С–115-М1 [16]. Вміст іонів заліза у вихідній воді та фільтраті визначали згідно з методикою, що описана в роботі [17].

На рис. 1 (крива *1*) показано, що зі збільшенням густини струму *i* при концентрації іонів Fe^{3+} у вихідному розчині 103,6 мг/дм^3, значенні pH 2,6, робочому тиску 0,05 МПа тривалості експерименту 2,0 год зростав коефіцієнт затримки цих іонів і при 150,0 А/м^2 досягав 99,5 %, а в подальшому підвищувався до 99,9 %. Така залежність обумовлена збільшенням у прикатодній області

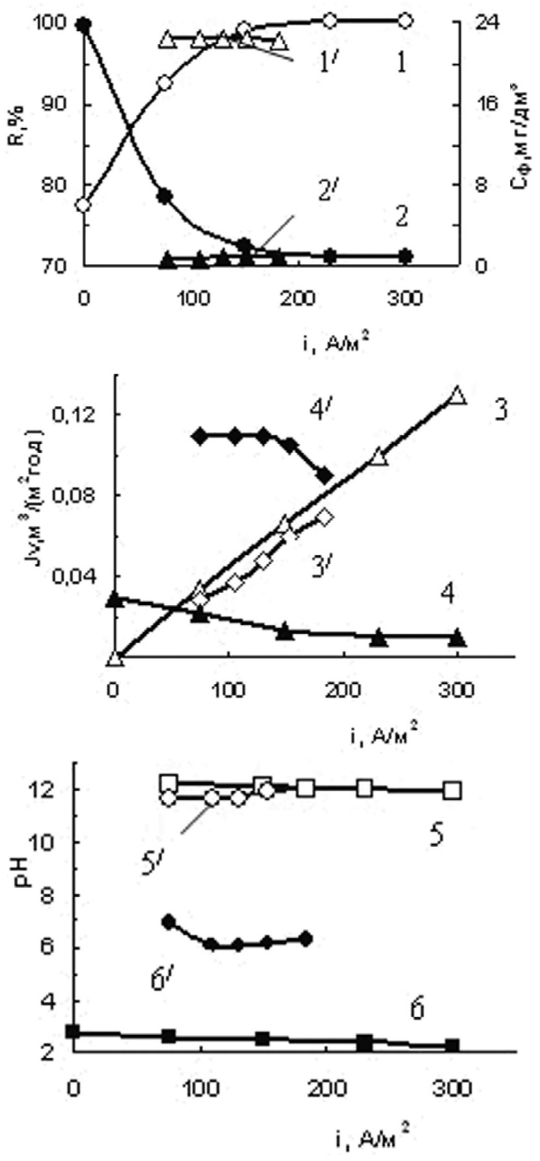


Рис.1. Залежність від густини струму* i *коефіцієнта затримки R іонів Fe^{3+} (1) та Zn^{2+} (1/), їх концентрації у фільтратах $C_ф$ (2,2/), питомої продуктивності J_v мембрани-катода щодо водню (3,3/) і фільтратів (4,4/), значень* pH *фільтратів (5,5/) і рециркуляційних розчинів (6,6/)

рівня pH, що в свою чергу підвищувало концентрацію гідроксосполук заліза та формування з них динамічної мембрани на поверхні титанової трубки-катода.

За аналогічних умов концентрація іонів Fe^{3+} у фільтраті *Сф* різко зменшувалася і при значенні $i > 150,0$ А/м^2 досягала 2,0 мг/дм^3 (ГДК іонів Fe^{3+} у стічній воді на скид у каналізацію) і надалі набувала практично стаціонарного значення ~ 0,1 мг/дм^3 (рис. 1, крива *2*) Це пов'язано зі збільшенням селективного шару у вигляді динамічної мембрани, що формувалась із гідрососполук іонів Fe^{3+} на поверхні титанової трубки-катода.

Як показано на рис. 1 (крива *3*), при підвищенні значення *i* практично лінійно зростала питома продуктивність мембрани-катода щодо водню, що можна пояснити збільшенням рушійної сили процесу з його виділення. При цьому значення *Jv* мембрани-катода щодо фільтрату (лугу) зменшувалось (рис. 1, кр. *4*), що пов'язано з підвищенням гідравлічного опору динамічної мембрани в результаті зростання її товщини.

За аналогічних умов значення pH фільтрату (лугу) зменшувалось від 12,2 до 11,6 при зростанні значення *i* від 75,0 до 304,8 А/м^2 (рис. 1, крива *5*) внаслідок збільшення впливу кислого рециркуляційного розчину. При цьому підкислення рециркуляційного розчину (рис. 1, крива *6*) можна пояснити інтенсифікацією процесу електролізу води.

З рис. 1 (крива *1/*) видно, що коефіцієнт затримки іонів Zn^{2+} досягав 98,2 % і практично не залежав від досліджуваних значень густини струму при концентрації цих іонів у вихідному розчині 40,0 мг/дм^3, його значенні pH 7,2, робочому тиску 0,1 МПа і тривалості експерименту 2,0 год. Залишкова концентрація іонів Zn^{2+} у фільтраті при цьому відповідала нормі ГДК цих іонів у стічних водах на скидання в каналізацію при всіх досліджених значеннях густини струму (рис. 1, крива *2/*).

Зі збільшенням густини струму питома продуктивність мембрани щодо водню за цих умов (рис. 1, крива *3/*)1практично лінійно зростала, а щодо фільтрату зменшувалась (рис. 1, крива *4/*). Такі залежності можна пояснити таким ж причинами, що і у випадку іонів Fe^{3+}.

Зі збільшенням робочого тиску від 0,05 до 0,15 МПа при концентрації іонів Fe^{3+} у вихідному розчині 50,1 мг/дм^3, його значенні pH 3,5, густині струму 152,4 А/м^2 і тривалості експерименту 2,0 год дещо зростав коефіцієнт затримки *R* іонів Fe^{3+} мембраною-катодом (від 99,0 до 99,8 %) (рис. 2, крива *1*), що можна пояснити усадкою динамічної мембрани, яка утворилася із гідроксосполук Fe^{3+} на поверхні титанової трубки-катода. Цей параметр залишався практично постійним в інтервалі робочого тиску 0,15–0,25 МПа, що свідчило про стаціонарний режим роботи динамічної мембрани за цих умов, і при $P > 0,25$ зменшувався внаслідок посилення впливу її концентраційної поляризації. При цьому концентрація іонів Fe^{3+} у фільтраті за аналогічних умов спочатку зменшувалось, потім залишалась практично постійною і надалі зростала (рис. 2, крива *2*).

Робочий тиск практично не впливав на значення J_v мембрани щодо водню (рис. 2, крива *3*), що свідчило про другорядну роль робочого тиску в електрохімічних явищах, які відбувалися в процесі електробаромембранного

очищення розчинів від іонів Fe^{3+}. Однак, збільшення робочого тиску викликало практично лінійне зростання питомої продуктивності *Jv* мембрани щодо фільтрату (рис. 2, крива *4*). Такий характер кривої можна пояснити підвищенням рушійної сили процесу фільтрування.

Значення pH фільтрату (у даному випадку лугу) зі збільшенням робочого тиску дещо зменшувалося (від 12,5 до 11,5) (рис. 2, крива *5*), що пов'язано з проникненням у нього під дією тиску кислого рециркуляційного розчину і з нейтралізацією ним лугу. При цьому значення pH рециркуляційного розчину практично не змінювалося (рис. 2, крива 6), що також підтверджувало другорядну роль робочого тиску в електрохімічних явищах, які характерні для електробаромембранного процесу очищення води від іонів Fe^{3+}.

Збільшення концентрації іонів Fe^{3+} у вихідному розчині при робочому тиску 0,05 МПа, значенні pH 2,6, густині струму 152,4 А/м^2 і тривалості експерименту 2,0 год

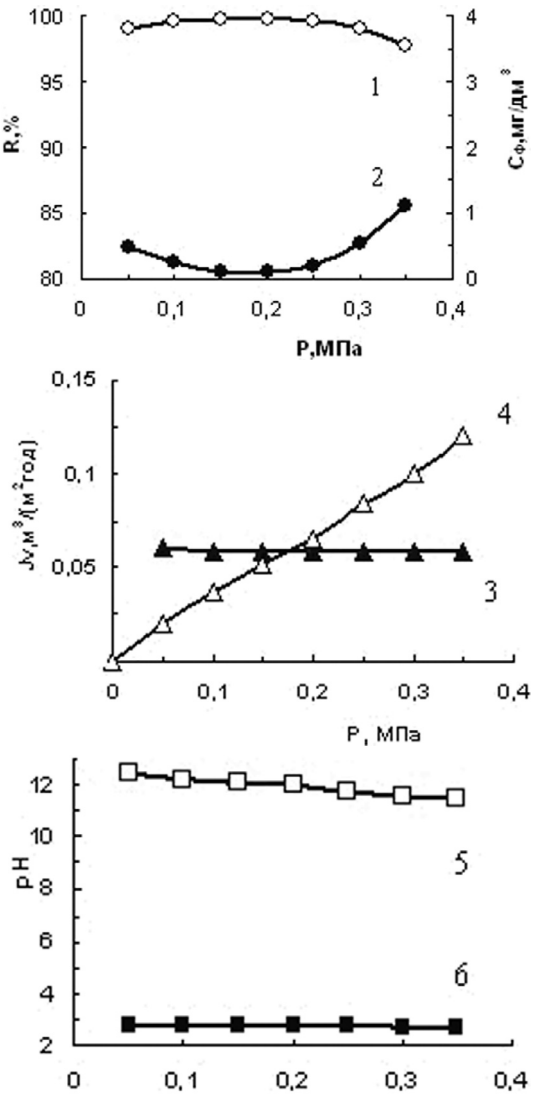


Рис.2. Вплив робочого тиску P на коефіцієнт затримки R іонів Fe^{3+} (1), їх концентрацію у фільтраті $C_ф$ (2), питому продуктивність J_v мембрани-катода щодо водню (3) і фільтрату (4), значення pH фільтрату (5) і рециркуляційного розчину (6)

викликало зменшення коефіцієнта їх затримки *R* (рис. 3, крива *1*) і підвищення їх концентрації у фільтраті (рис. 3, крива *2*). Це можна пояснити зростанням впливу концентраційної поляризації динамічної мембрани, що сформована із $Fe(OH)_3$ [18] на поверхні пористої титанової трубки-катода.

Зростання концентрації іонів Fe^{3+} у вихідному розчині мало впливало на питому продуктивність мембрани щодо водню (рис. 3, крива *3*). Однак, збільшення *С*вих різко зменшувало значення *Jv* мембрани щодо фільтрату, в даному випадку лугу (рис. 3, крива *4*). Це пов'язано як зі збільшенням гідравлічного опору динамічної мембрани, яка при цьому утворювалася, так із її концентраційною поляризацією.

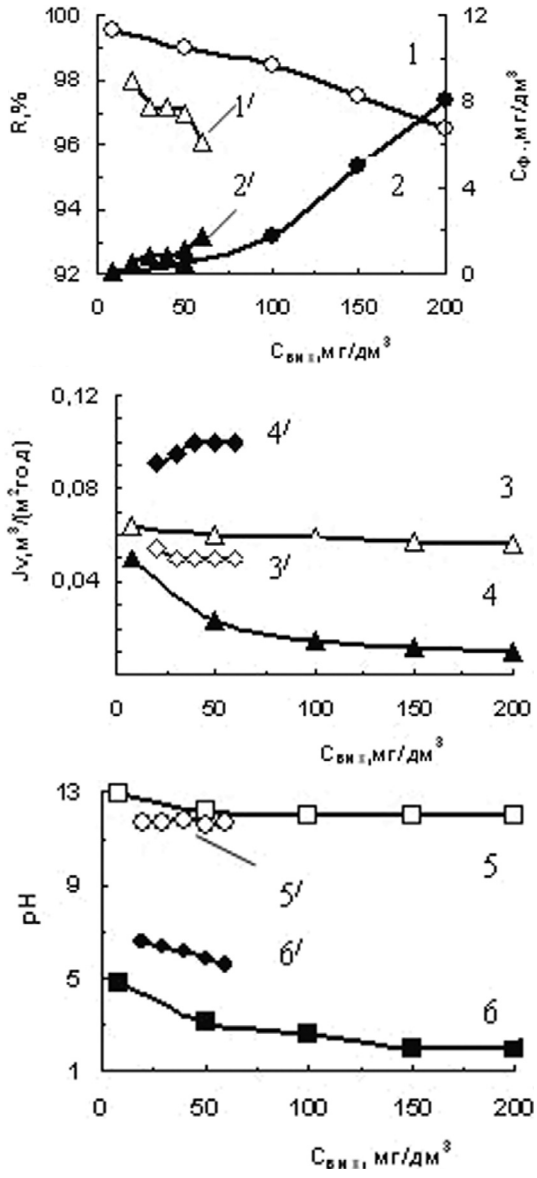


Рис. 3. Залежність від концентрації у вихідному розчині $C_{вих.}$ іонів Fe^{3++} (1) та Zn^2 (1′) коефіцієнта затримки R (1,1′) цих іонів, їх концентрацій у фільтратах $C_ф$ (2,2′), питомої продуктивності J_v мембрани-катода щодо водню (3,3′) і фільтратів (4,4′), значень pH фільтратів (5,5′) і рециркуляційних розчинів (6,6′)

За аналогічних умов значення pH фільтрату практично не змінювалось і становило ~ 12 (рис. 3, крива *5*), що свідчило про стаціонарний режим цього процесу. Однак, значення pH рециркуляційного розчину дещо зменшувалось у результаті посилення гідролізу солі $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, з якої готували вихідний розчин (рис. 3, крива *6*).

Встановлено, (рис. 3, крива *1'*), що зі збільшенням концентрації іонів Zn^{2+} у вихідному розчині від 20,0 до 40,0 мг/дм^3 при постійній густині струму 152,4 А/м^2, тривалості експерименту 2,0 год і робочому тиску 0,1 МПа значення *R* цих іонів практично не змінювалося. Подальше підвищення вихідної концентрації іонів Zn^{2+} призводило до зниження значення *R* цих іонів, оскільки підвищувався вплив концентраційної поляризації мембрани. Як видно із рис. 3 (крива *2'*), залишкова концентрація іонів Zn^{2+} у фільтраті, що являв собою лужний розчин, відповідала нормам ГДК цих іонів у стічних водах підприємств на скидання в каналізацію тільки при значеннях концентрації іонів Zn^{2+} у вихідному розчині 20,0–40,0 мг/дм^3. Виходячи із цього, вибір робочої концентрації іонів Zn^{2+} у вихідному розчині (40,0 мг/дм^3) обумовлений тим, що при цьому значенні спостерігалися прийнятна питома продуктивність мембрани (0,096 м^3/(м^2·год)), найбільше значення коефіцієнта затримки іонів Zn^{2+} (98,0 %) та їх залишкова концентрація у фільтраті (0,81 мг/дм^3) задовольняла нормам ГДК.

Що стосується питомої продуктивності мембрани відповідно за воднем та водою (рис. 3, криві *3', 4'*), як і pH фільтрату та рециркуляційного розчину (рис. 3, криві *5', 6'*), то їх значення за умов експерименту мало залежало від досліджуваного інтервалу концентрацій іонів Zn^{2+} у вихідному розчині.

На рис. 4 (крива *1*) показано, що при концентрації іонів Fe^{3+} у вихідному розчині 103,6 мг/дм^3, значенні його pH 2,6, робочому тиску 0,05 МПа, густині струму 304,8 А/м^2 зі збільшенням тривалості електробаромембранного процесу від 20 до 60 хв. коефіцієнт затримки *R* іонів Fe^{3+} зростав від 99,1 до 99,9 % у результаті формування на поверхні титанової трубки-катода селективного шару у вигляді динамічної мембрани з гідроксосполук Fe^{3+}. Надалі значення *R* практично не змінювалось, що свідчило про закінчення процесу формування динамічної мембрани і її перехід у стаціонарний режим роботи. При цьому концентрація іонів Fe^{3+} у фільтраті (рис. 4, крива *2*) спочатку зменшувалася, а потім залишалась практично постійною.

Зростання тривалості експерименту мало впливало на значення J_v мембрани щодо водню (рис. 4, крива *3*), що пов'язано зі стаціонарним режимом її роботи. При цьому значення J_v мембрани щодо фільтрату спочатку зменшувалось, а потім залишалось практично постійним (рис. 4, крива *4*). Такий характер кривої відповідав умовам формування динамічної мембрани.

Як видно з рис. 4 (крива *5*) збільшення тривалості експерименту > 20 хв. практично не впливало на значення pH фільтрату (лугу). Очевидно, 20 хв. достатньо для того, щоб електромембранний процес за цим показником вийшов на стаціонарний режим. Що стосується pH рециркуляційного розчину, то за аналогічних умов відбувалось деяке його підкислення, що пов'язане з виділенням кислоти в анодному просторі при електролізі води (рис. 4, крива *6*).

На основі результатів проведених досліджень розроблена принципова блочна схема очищення води від іонів Fe^{3+} з отриманням водню, лугу та кислоти електробаромембранним методом. Розроблена технологічна схема складається з вузлів попереднього очищення води від механічних і колоїдних домішок, очищення води від іонів Fe^{3+}, отримання кислоти, лугу та водню і регенерації мембран (рис. 5).

Показано, що тривалість фільтроциклу залежить від концентрації іонів Fe^{3+} у вихідному розчині і визначається необхідністю підтримання постійного значення густини струму і зростання напруги на електродах у 2–3 рази від початкової. Кількість фільтроциклів регламентується необхідністю зменшення концентрації іонів Fe^{3+} у рециркуляційному розчині до 2,0 мг/дм^3. Отримані за цією схемою технічні марки кислоти та лугу можуть використовуватись для відповідно травлення та знежи-

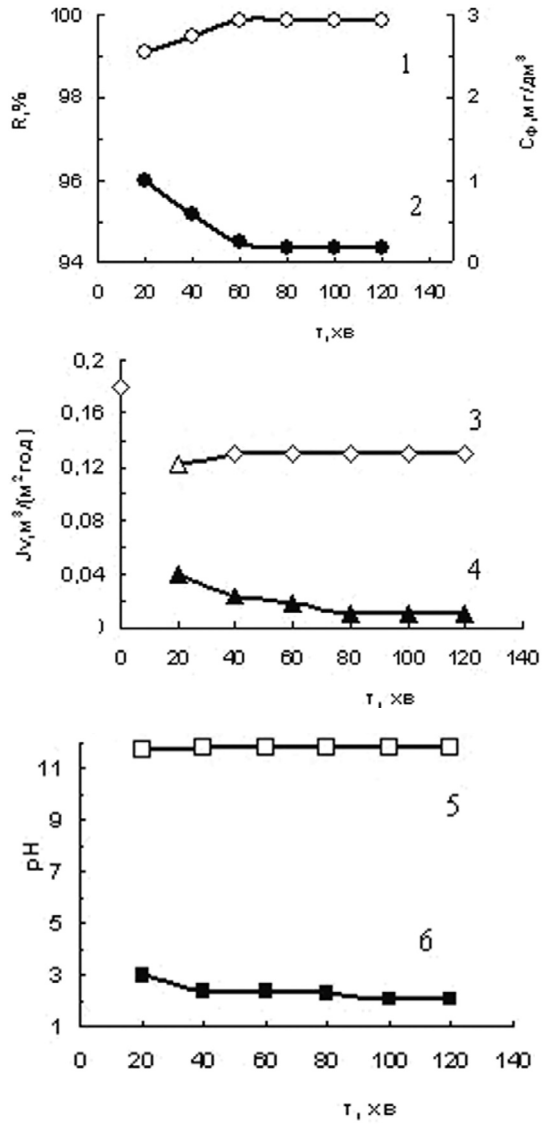


Рис.4. Вплив тривалості τ електробаромембранного процесу на коефіцієнт затримки R іонів іонів Fe^{3+} (1'), їх концентрацію у фільтраті $C_ф$ (2), питому продуктивність J_v мембрани-катода щодо водню (3) і фільтрату (4), значення pH фільтрату (5) і рециркуляційного розчину (6)

рення деталей у гальванічному виробництві, а водень – як альтернативне паливо.

Після кожного фільтроциклу передбачена регенерація мембран-катодів зворотним потоком водо-повітряної суміші. Для цього необхідно знеструмити електробаромембранний апарат. Осаджений та висушений при цьому гідроксид заліза може бути використаний у ливарному виробництві.

Таким чином, показана висока ефективність процесу очищення води від іонів Fe^{3+} і Zn^{2+} із супутнім виділенням водню та лугу електробаромембранним методом, який реалізований за допомогою титанової мембрани-катода. Це дозволить вирішувати як екологічні, так і енергетичні завдання: очищення води від іонів Fe^{3+} і Zn^{2+} до регламентованих норм з одержанням газового продукту – водню та рідкого продукту – лугу.

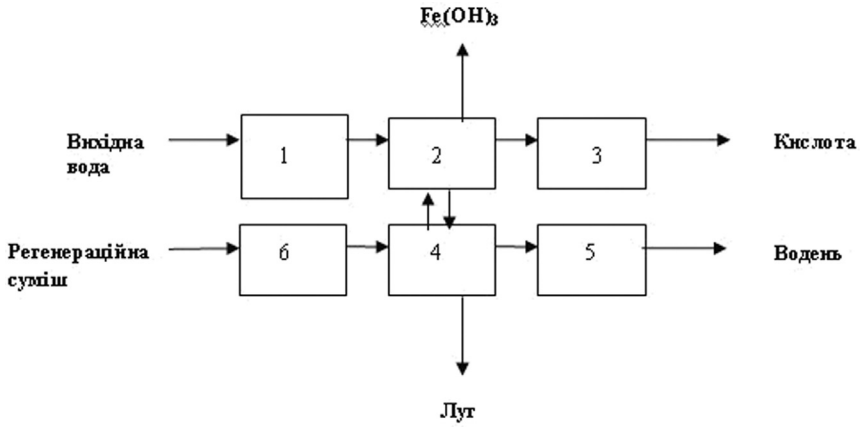


Рис. 5. Принципова блочна схема очищення води від іонів Fe^{3+} з отриманням лугу, кислоти та водню електробаромембранним методом з регенерацією мембран: 1 – попереднє очищення води від механічних і колоїдних домішок; 2 – очищення води від іонів Fe^{3+}; 3 – отримання кислоти; 4 – отримання лугу; 5 – отримання водню; 6 – регенерація мембран

Досліджено основні закономірності електробаромембранного процесу очищення води від іонів Fe^{3+} з отриманням водню, лугу та кислоти Показано, що для очищення води з концентрацією іонів Fe^{3+} 50–100 мг/дм^3 доцільно використовувати густину струму 150–300 А/м^2 при робочому тиску 0,1–0,2 МПа.

У результаті дослідження фізико-хімічних закономірностей цього процесу визначені його основні робочі параметри, що забезпечують очищення води від іонів Zn^{2+} до норм ГДК: робочий тиск 0,1 МПа, густина струму 152,4 А/м^2, концентрація іонів Zn^{2+} у вихідному розчині 40 мг/дм^3. При цьому досягнуті наступні результати: коефіцієнт затримки іонів Zn^{2+} – 98,0%, залишкова концентрація цих іонів у фільтраті 0,81 мг/дм^3, питома продуктивність мембрани відповідно за водою – 0,096 м^3/(м^2·год) і за воднем – 0,053 м^3/(м^2·год), pH фільтрату – 11,65 – 12,10.

На основі цих результатів розроблена принципова блочна схема очищення води від іонів Fe^{3+} з отриманням водню, лугу та кислоти електробаромембранним методом. За допомогою цієї схеми можна отримати за 1 год з 1 м^2 поверхні титанової трубчастої мембрани-катода 20 – 65 дм^3 водню, 15–60 дм^3 лугу з pH ~ 12 та відповідну кількість кислоти з pH ~ 2,5.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Захватов Г.И., Егоров Л.Я., Никитин Ю.В. Очистка сточных вод ТЭЦ от ионов металлов // Известия КГАСУ. –2011. – № 4 (18). С. 208–212.

*2. Патент № 2453502 C2 RU МПК C02F1/46 (2006.01), C02F1/465 (2006.01), C02F101/20 (2006.01). **Способ очистки сточных вод** от ионов тяжелых и цветных металлов и устройство для его осуществления / Ильин В.И., Колесников В.А., Вараксин С.О., Губин А.Ф., Кисиленко П.Н. – № 2010128122/05; заявл. 08.07.2010, опубл. 20.06.2012.*

3. Романовский В.И., Андреева Н.А. Очистка промывных вод станций обезжелезивания // Труды БГТУ. Химия и технология неорганических веществ. – 2012. – № 3. – С. 66–69.

4. Шубина А.Г., Синютина С.Е., Шубин Р.А. Очистка сточных вод на федеральном государственном унитарном предприятии "Опытный завод "Тамбоваппарат" от ионов хрома, железа, меди и цинка // Вестник ТГТУ. – 2009. Том 15, № 3. С. 598–603.

*5. Котов В.В., Горелова Е.И., Горелов И.С., Данилова Г.Н. Сорбция ионов железа (III) на синтетических композитных сорбентах // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2014. – **14**, Вып. 3. – С. 413–418.*

6. Правила приймання стічних вод підприємств у систему каналізації м. Києва: затв. розпорядженням Київської міськ. держ. адміністрації 18.06.03, № 1073. – К.: КМДА, 2003. – 20 с.

7. Мембраны и мембранные технологии / Под ред. А.Б. Ярославцева. – М.: Научный мир, 2013. – 612 с.

8. Исаева В.И., Баркова М.И., Кучеров А.В. и др. Получение композиционных мембран на керамической основе с нанесенной металл-органической каркасной структурой MOF-199 и изучение их адсорбционных свойств // Российские нанотехнологии. – 2014. – Т. 9, № 5–6. – С. 52–58.

9. Дульнева Т.Ю. Мікрофільтраційне очищення від іонів Fe^{3+} промивних вод станцій знезалізнювання // Наукові вісті НТТУ "КПІ". Проблеми хімії та хімічної технології. – 2013. –№ 3 (89). – С. 119–122.

10. Кучерук Д.Д., Дульнева Т.Ю., Редькович В.І. Електробаромембранне очищення води від іонів Zn^{2+} із супутнім виділенням водню та лугу // Вісник НТУУ "КПІ", серія "Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження". – 2012. – № 2 (10). – С. 74–78.

11. Пат. на корисну модель № 80088 Україна, МПК 8C02 F 1/ 46 (2006.01), B01D 39/20 (2006.01). Пристрій для очищення води від важких металів / Гончарук В.В., Дульнева Т.Ю., Кучерук Д.Д., Редькович В.І. – № U 2012 13958;заявл. 07.12.2012; опубл. 13.05.2013, Бюл. № 9.

12. Гончарук В.В., Кучерук Д.Д., Дульнева Т.Ю. Очистка воды от гидроксосокомплексов тяжелых металлов электромикрофильтрацией при помощи неорганических мембран // Химия и технология воды. – 2010. Т. 32, № 2. – С. 173–182.

13. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия / Л.И. Антропов. – М.: Высшая школа, 1975. – 500 с.

14. Кочаров Р.Г. Теоретические основы обратного осмоса. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2007. – 143 с.

15. Житенев Б.Н., Шеина Л.Е. Проблемы повторного использования промывных вод станций обезжелезивания воды // Вестник БГТУ. Водохозяйственное строительство, теплоэнергетика и экология. – 2002. – № 2 (14). – С. 31–32.

16. Брицке М.Р. Атомно-абсорбционный спектроскопический анализ. – М.: Химия, 1982. – 223 с.

17. Новиков Ю.В., Ласточкина К.О., Болдина З.Н. Методы исследования качества воды водоемов. – М.: Медицина, 1990. – 400 с.

18. Фролова С.И., Козлова Г.А., Ходяшев Н.Б. Очистка техногенных сточных вод оксигидратами железа // Вестник Пермского университета. Химия.– 2011. – Вып. 2 (2). – С. 60–88.

ФОТОЕЛЕКТРОХІМІЧНА КОМІРКА ДЛЯ ОТРИМАННЯ ВОДНЮ З ГІБРИДНИМ ФОТОАНОДОМ НА ОСНОВІ ДІОКСИДУ ТИТАНУ

Резюме. Досліджено роботу фотоелектрохімічної комірки для отримання водню методом розкладу води під дією симульованого (ксенонова лампа) сонячного світла з гібридним фотоанодом на основі кремнієвого сонячного елементу та плівки TiO_2 та металогідридним катодом на основі сплаву $LaNi_5$. Плівки TiO_2 синтезували методом хімічного газофазного осадження (CVD). Запропоновано новий спосіб отримання суцільних CVD TiO_2 плівок на кремнієвий підкладках. Особливістю цього способу є попереднє нанесення на підкладку тонкого (30–40 нм) шару металічного титану. Отримані в такий спосіб суцільні плівки TiO_2 захищали кремнієвий сонячний елемент від фотокорозії в електроліті. Показано, що існує оптимальна товщина та структура плівки TiO_2, при якій фотострум досягає свого максимуму. Показано, що застосування в якості катоду металогідриду на основі сплаву $LaNi_5$ замість Pt дозволяє значно, приблизно на 50 % збільшити ефективність фотоелектрохімічної комірки. Ефективність перетворення світлової енергії у хімічну енергію водню складала 0,6 % з платиновим катодом та 1 % з металогідридним катодом.

Ключові слова. Фотоелектрохімічна комірка, гібридний фотоанод, TiO_2 плівка, металогідридний катод, ефективність фотоперетворення.

Вступ. Роботи по отриманню водню методом фотоелектрохімічного (ФЕХ) розкладу води під дією сонячного світла проводяться вже майже 40 років, починаючи з першої роботи, в якій показана принципова можливість такого процесу [1]. На жаль, надійно отримати ефективність перетворення енергії сонячного світла в хімічну енергію водню достатню для промислового застосування такого способу (близько 10 % [2]) так поки-що не вдалося. Найбільш досліджуваним матеріалом фотоаноду залишається діоксид титану, завдяки своїй високій фоточутливості, стійкості до фотокорозії, доступності, нетоксичності, легкості виготовлення. Однак, поряд з перевагами він має і два суттєві недоліки. По-перше, це велика ширина забороненої зони (3÷3,2 еВ в залежності від модифікації), що призводить до поглинання тільки ультрафіолетового світла, якого у сонячному спектрі мало (близько 4 %). По-друге, потенціал плоских зон TiO_2 не досягає потенціалу водневого електроду, тому для фотоелектролізу води такий фотоанод вимагає додаткової зовнішньої напруги. Ці недоліки можна подолати у конструкції так званого гібридного фотоаноду, в якому TiO_2 плівку формують на поверхні кремнієвого сонячного елементу. Така конструкція вперше запропонована у роботі [3]. Такий гібридний фотоанод добре поглинає весь спектр сонячного світла, оскільки довгохвильова частина спектру, яка проходить крізь плівку TiO_2, поглинається сонячним елементом. При цьому на сонячному елементі генерується фотопотенціал, який додається до фотопотенціалу на границі TiO_2/електроліт, що забезпечує на катоді необхідний потенціал для протікання фотоелектролізу води. Хоча конструкція гібридного фотоаноду була запропонована досить давно, роботи з його вдосконалення продовжуються до цього часу. Так автори робіт [4–6] в якості сонячного елемента застосували каскадний елемент на основі a-Si:Ge, що значно збільшило напругу зсуву та, відповідно, ефективність перетворення. Обмеженням такої конструкції є те, що неможливо застосувати метод CVD, як найбільш поширений метод, для нанесення зовнішнього оксидного шару, оскільки це вимагає температур більших за 400 °С, а таких температур не витримує каскадний елемент. З цієї причини авторам згаданих робіт не вдалося виготовити гібридний фотоанод з зовнішнім TiO_2 шаром методом CVD. Ми в нашій роботі використали Si сонячний елемент, який зберігає свої фотовластивості при прогріві до 650 °С протягом кількох годин. Це дозволило нам наносити на його поверхню плівки TiO_2 методом CVD при температурах до 650 °С.

Метою нашої роботи було дослідити роботу такого фотоаноду в залежності від товщини та структури плівки TiO_2, визначити її оптимальні параметри. Досліджено також ефективність роботи комірки при застосуванні в якості катоду замість платини сплаву, що здатен утворювати сполуки з воднем, металогідриди (МН) [7]. МН є перспективними матеріалами для накопичення та зберігання водню. Їх застосування в якості катодів ФЕХ комірки дозволяє підвищити ефективність перетворення сонячного світла, а також отримати водень одразу у зручній технологічній формі [8, 9, 10].

Методика експерименту. Плівки TiO_2 отримували методом хімічного газофазного осадження у проточному кварцовому реакторі за реакцією: $TiCl_4 + 2CO_2 + 2H_2 = TiO_2 + 2CO + 4HCl$ (рис. 1).

Осадження плівок проводили в температурному діапазоні 400÷800 °С. В якості підкладок використовували Ti та Ni фольгу, скло, монокристалічний кремній, кремнієві сонячні елементи. Використовували кремнієві сонячні елементи російської фірми “Solar wind” з зовнішнім p^+ шаром, на якому вирощували плівку TiO_2. Площа зразків становила 0,5 $см^2$. До тильного боку зразка прикріплювали контакт з мідного дроту за допомогою провідної

срібної пасти. Зразок разом з контактом ізолювали епоксидною смолою таким чином, щоб з електролітом контактувала тільки TiO_2 плівка (рис. 2).

Товщину плівок оцінювали за допомогою інтерферометру Лінника. ФЕХ дослідження проводили в 3-х електродній кварцовій комірці з Pt протиелектродом або МН електродом та хлор-срібним електродом порівняння у розчині 1 М КОН. Комірка мала кварцове вікно прозоре у видимій та ультрафіолетовій частинах спектра, крізь яке опромінювали фотоанод. Потенціал електродів змінювали за допомогою джерела стабілізованої напруги В5-44. Струм при цьому вимірювався мікроамперметром. В якості джерела світла використовували Хе лампу надвисокого тиску потужністю 150 Вт. Лампа калібрувалася за допомогою актинометру та забезпечувала потік світла з зразку 75 мВт/см^2.

В якості матеріалу МН катоду використовувався інтерметалід $LaNi_{2,5}Co_{2,4}Ai_{0,1}$, порошок якого отримували методом газового розпилення вихідного сплаву у інертній атмосфері [7]. Катод у вигляді диску (d = 8 мм, h = 1мм) виготовлявся холодним пресуванням порошку інтерметаліду з додаванням 2,5 ваг. частин міді на 1 вагову частину інтерметаліду з подальшим пресуванням на Ni сітку.

Вимір опору плівок TiO_2 проводився на скляних підкладках при кімнатній температурі за допомогою мультіметра KEITHEY 2700. Контакти до плівки виготовлялися за допомогою провідної срібної пасти.

Рентгенівські дифракційні спектри зразків вимірювалися на автоматизованому рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3М у монохроматичному Cu$K\alpha$-випроміненні в інтервалі кутів $2\theta = 20° \div 90°$.

РФ-спектри внутрішніх електронів у зразках досліджували за допомогою електронного спектрометра ЕС-2401, котрий був обладнаний немонохроматизованим рентгенівським джерелом Mg$K\alpha$-випромінювання ($h\nu$ = 1253,6 еВ). Дослідження проводили при залишковому тиску ~10^{-7} Па за методикою, що детально викладена в роботі [11]. Спектри нормували по C1*s*-лінії вуглеводнів, адсорбованих на поверхні зразків. Значення енергії зв'язку вказаної лінії приймали рівним 285,0 еВ, як рекомендовано для такого типу зразків авторами монографії [12].

Структуру поверхні зразків досліджували за допомогою скануючого електронного мікроскопу Superprobe 737.

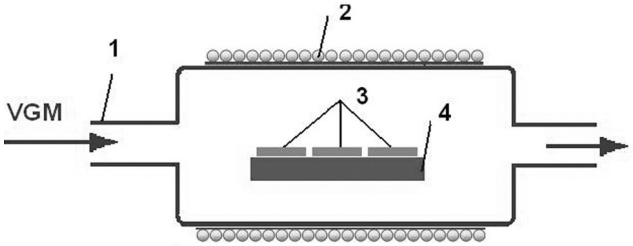


Рис. 1. Схема експериментальної установки для синтезу TiO_2 плівок методом хімічного газофазного осадження при атмосферному тиску: 1 – реактор; 2 – нагрівач; 3 – тримачі підкладок для осадження TiO_2 плівок; 4 – пластина SiO_2; VGM - vapor-gas-mixture.

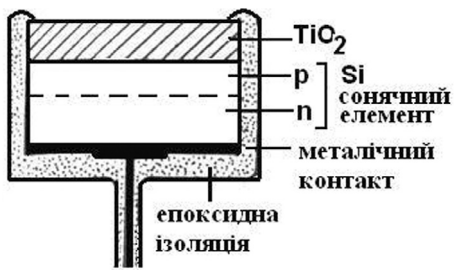


Рис. 2. Схематичне зображення гібридного фотоаноду

3. Результати та обговорення

Рентгенівські дослідження показали, що плівки TiO_2 мали структуру рутилу без домішки анатазу (рис. 3).

РФС дослідження показали, що плівки, отримані при 600 °С мають досконалу структуру, яка співпадає з структурою еталонного зразка рутилу (рис. 4). В той же час, структура зразків, синтезованих при 500 °С, дещо відрізняється від еталонної, що може бути пов'язано з домішками аморфної фази у цьому випадку. Тому для по-

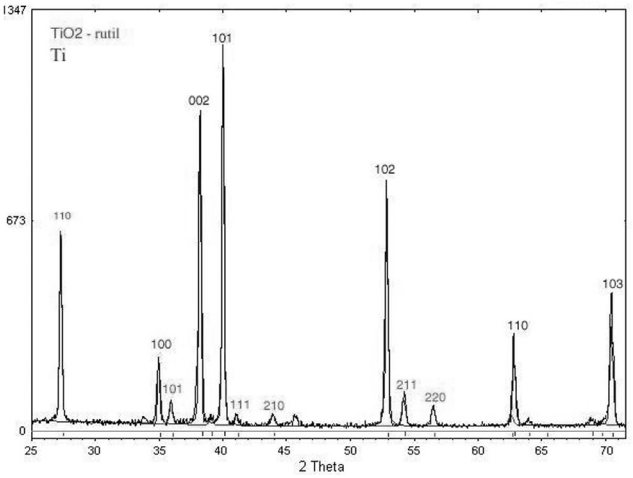


Рис. 3. Рентгенівські дифрактограми плівки TiO_2 на титановій підкладці при температурі синтезу 600 °С

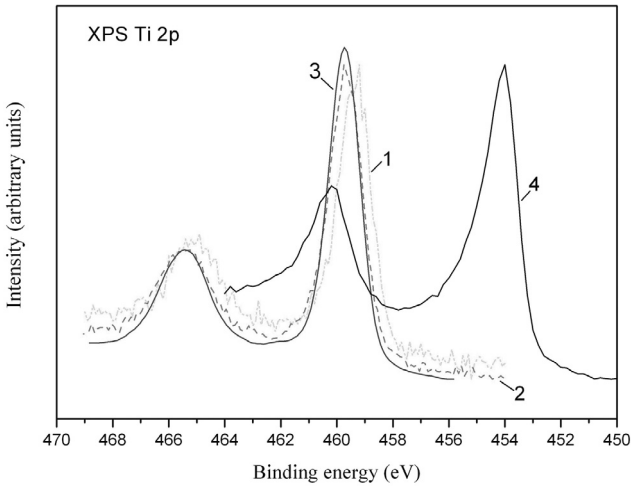
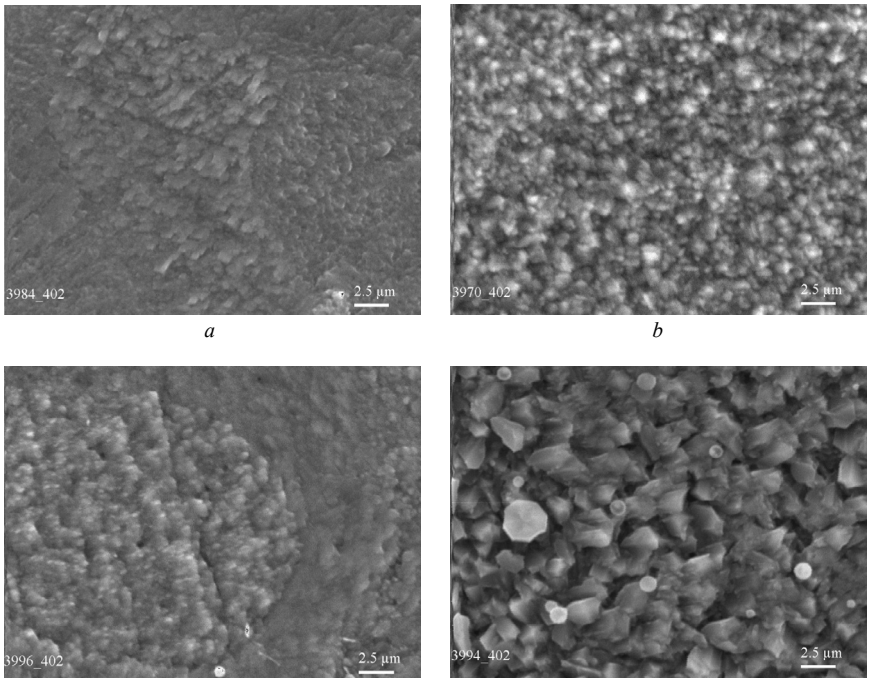


Рис. 4. РФ-спектри 2p внутрішніх електронів титану (Mg$K\alpha$-випромінювання) плівки TiO_2 на Ni підкладці. Температура синтезу: 1 – 500 °С, 2 – 600 °С. Для порівняння наведено подібний спектр монокристалу рутилу (3) та чистого металічного титану (4)

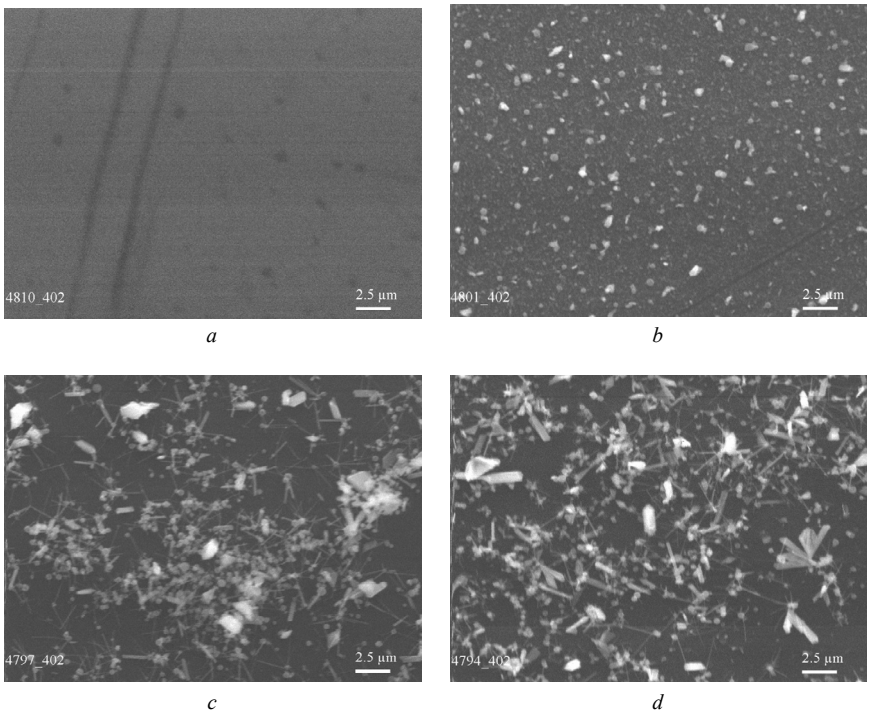
дальших досліджень ми вибрали температуру синтезу близьку до 600 °С.

Плівки TiO_2 на металічних підкладках з Ti або Ni утворювали суцільні покриття, що важливо для роботи фотоаноду (рис. 5).



a *b* *c* *d*

Рис. 5. Зображення плівок TiO_2 на титанових підкладках в РЕМ. Температура синтезу 625 °С; час осадження: a – 1 год., b – 2 год., c –3 год. та d – 4 год.



a *b* *c* *d*

Рис. 6. Зображення плівок TiO_2 на кремнієвих підкладках в СЕМ. Температура синтезу 600 °С; час осадження: a – 0 год. (чиста підкладка), b – 1 год., c –2 год. та d – 3 год.

Але на Si підкладках та кремнієвих сонячних елементах при тих самих умовах росли острівцеві плівки (рис. 6).

Гібридні фотоаноди з такими плівками не показували ані фотоструму, ані потрібного фотопотенціалу. Причиною цього є, скоріш за все, те, що плівка TiO_2 не захищала сонячний елемент від впливу електроліту, внаслідок чого на поверхні сонячного елементу формувалися непровідний оксид кремнію.

Для подолання цієї перешкоди попередньо на поверхню сонячного елементу термічно наносився шар металічного титану товщиною 30÷40 нм. Така плівка служила каталізатором росту TiO_2, а також сама окислювалася у цьому процесі так що ставала прозорою та не перешкоджала проходженню світла на сонячний елемент. На рис. 7 наведено РФС спектри такої титанової плівки після її прогріву на повітрі при 600 °С.

З рис.7 видно, що в результаті прогріву титан окислюється до діоксиду титану. На рис. 8 представлено зображення плівок TiO_2 на кремнієвих підкладках, отриманих з попереднім нанесенням шару титану (плівки на поверхні Si сонячних елементів при тих самих умовах мали такий самий вигляд). З рис. 8 видно, що плівка рівномірно покриває підкладку та захищає її від впливу електроліту. Зі збільшенням часу синтезу зростає товщина плівки та розмір кристалітів.

Середня товщина плівки лінійно зростала з часом (рис. 9), а розмір кристалітів стабілізувався при 5 год. синтезу.

На рис. 10 наведено поляризаційні криві гібридних фотоанодів з плівками TiO_2, які зображені на рис. 8.

Зі збільшенням часу синтезу густина фотоструму спочатку зростала (1–4 год.), досягала максимуму (4 год.), а потім зменшувалася (5, 6 год.). Залежність густини фотоструму при потенціалі -1,1 В від часу синтезу плівки наведено на рис. 11.

Такі залежності з максимумом величини фотоструму від товщини плівки фотокаталізатору спостерігали і інші автори для плівок TiO_2 [13–15], WO3 [16] та CdSe [17]. Початковий ріст фотоструму зі збільшенням товщини звичайно пояснюють збільшенням товщини шару, що поглинає світло, та товщи-

ни шару, з якого фотогенеровані дірки доходять до границі напівпровідник/електроліт. Спад фотоструму при великих товщинах плівки повязаний, скоріш за все, зі збільшенням опору плівки при цьому. Це особливо ймовірно у випадку великого питомого опору матеріалу фотокаталізатора, що мало місце у нашому випадку. Питомий опір плівок TiO_2 у нашому випадку складав 9.10^4 Ом·см, що було визначено з вимірів опору плівок.

На рис. 12 наведено кращу криву для гібридного фотоаноду з серії, що представлена на рис. 10.

Також для порівняння наведено анодну криву TiO_2 фотоаноду на Ti підкладці (TiO_2/Ti). З рис. 12 видно, що фотопотенціал гібридного фотоаноду виріс у порівнянні з TiO_2/Ti. Це свідчить про те, що плівка TiO_2 захищає сонячний елемент від впливу електроліту та фотопотенціал сонячного елементу додається до потенціалу на границі TiO_2/електроліт. Поляризаційна крива гібридного фотоаноду перетинається з катодною кривою Pt катоду в області виділення водню, на відміну від кривої TiO_2/Ti фотоаноду, яка перетинається з Pt кривою в області відновлення кисню [3]. Це означає, що комірка з гібридним фотоанодом та Pt катодом здатна розкладати воду на водень та кисень.

Робоча точка комірки (operating point) буде визначатися перетином анодної та катодної кривої, оскільки в робочій точці струми та потенціалу анода та катода рівні через їх коротко замкненість зовнішнім провідником. У реальній комірці потенціал фотоаноду та катоду відрізнялися на 20÷30 мВ, що пов'язано з загальним опором комірки. Через це реальний струм був дещо менший, ніж визначений з перетину анодної та катодної кривої (приблизно на 10 %). Вимірявши струм при роботі комірки та потенціали фотоаноду та катоду, легко порахувати загальний опір комірки. В нашому випадку він становив 50÷100 Ом. Якщо вважати, що весь цей опір комірки визначається опором плівки TiO_2, то можна визначити її питомий опір, який становив $5·10^5$–$1·10^6$ Ом·см. Ця величина дещо більша за визначену з прямого виміру опору TiO_2 плівки ($9·10^4$ Ом·см, див. вище), але добре узгоджується з нею. Причиною більшого значення опору, визначеного з електрохімічних вимірів, є те, що в загальний опір комірки вносить також вклад і перенапруга на електродах. Опір TiO_2 плівки можна зменшити прогрівом зразків в вакуумі, що планується зробити у наступній роботі.

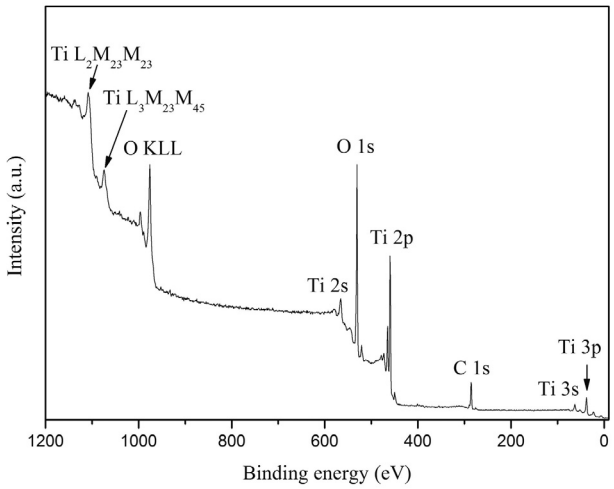
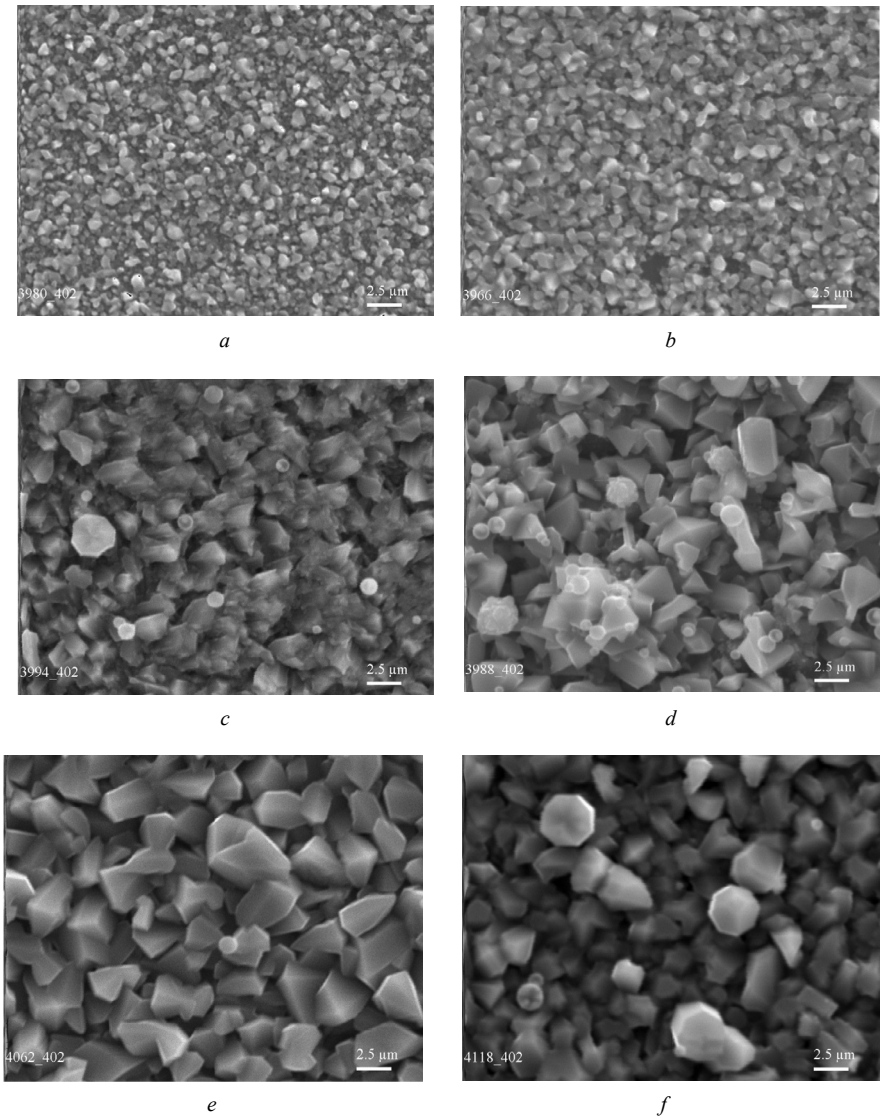


Рис. 7. Оглядовий РФ-спектр (MgKα-випромінювання) титанової плівки на кремнієвій підкладці після прогріву до 600 °С протягом 1 хв



a *b* *c* *d* *e* *f*

Рис. 8. Зображення в СЕМ TiO_2 плівки, синтезованої при 625 °С на кремнієвій підкладці з попередньо нанесеним шаром титану у 40 пт. Час осадження: a – 1 год., b – 2 год., c – 3 год., d – 4 год., e – 5 год. та f – 6 год.

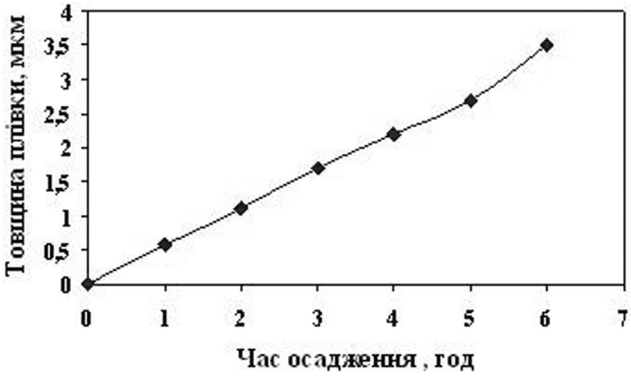


Рис. 9. Товщина плівки TiO_2 на кремнієвій підкладці в залежності від часу осадження. Температура осадження 625°C

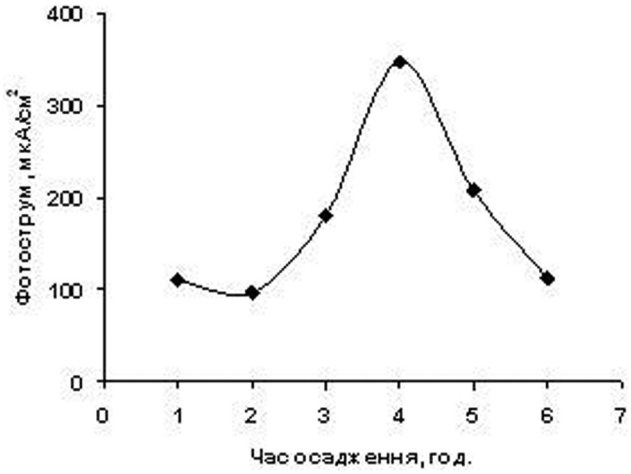


Рис. 11. Залежність величини фотоструму при потенціалі – 1,1 В (див. Рис.10) від часу осадження плівки

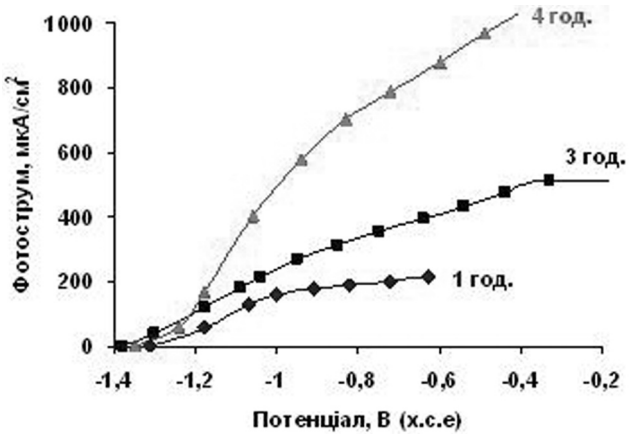


Рис. 10. Поляризаційні криві гібридного фотоаноду при освітленні. Час синтезу вказаний біля кривих. Температура осадження 625 °C.

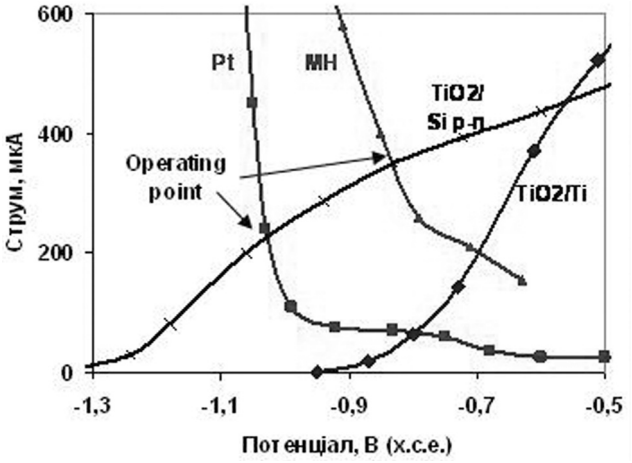


Рис. 12. Поляризаційні криві гібридного фотоаноду (TiO_2/Si p-n, Tdepos. = 625 °C, tdepos. = 4 год.), типового TiO_2 фотоаноду на титановій підкладці (TiO_2/Ti), платинового (Pt) та металогідридного (MH) катодів.

Перенапругу на катоді можна зменшити, якщо використати металогідридний (МН) катод замість Pt. Можливість застосування МН катодів для одержання та акумулювання водню у фотоелектрохімічній системі вперше була розглянута у роботі [8]. МН є перспективними матеріалами для зберігання водню у зручній технологічній формі та його подальшого використання, наприклад, у паливних комірках та електрохімічних джерелах струму [9, 10]. Раніше нами було досліджено вплив технології виготовлення сплаву $LaNi_{2,5}Co_{2,4}Ai_{0,1}$ на його термодинамічні, кінетичні та сорбційні характеристики в умовах заряду та розряду у лужному електроліті, а також показано, що катоди з цього сплаву активно накопичують водень у парі з вузькозонними фотоанодами [10]. На рис. 12 представлена кінетика протікання катодного процесу на $LaNi_{2,5}Co_{2,4}Ai_{0,1}$ електроді. Перевагою МН катоду є те, що протікання реакції переносу заряду з подальшим поглинанням водню по реакції (1) реалізується в області більш анодних потенціалів та з більшими швидкостями, ніж виділення водню на Pt електроді по реакції (2):

$$H_2O + e^- + M \rightarrow MH + OH^- \quad \text{(реакція Фолмера)} \quad (1)$$

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^- + H_2\uparrow \quad (E^0 = -0{,}828 \text{ В (н.в.е.)}). \quad (2)$$

Причиною цього, скоріш за все, є те, що у реакції (1) відсутня стадія утворення молекул водню з атомів водню, яка є в реакції (2). Тому для протікання реакції (1) потрібна більш низька перенапруга за умови правильного вибору матеріалу катоду.

Ефективність перетворення енергії світла у хімічну енергію водню в комірці, за означенням, буде рівна: з = [Потік енергії на виході]/[Потік енергії на вході] × 100 %= = $[E_{out}]/[E_{in}] \times 100$ %. $E_{out} = 1{,}23$ В × j мА/см², де j – густина струму фотоаноду; E_{in} = 75 мВт/см² – потік світла, який забезпечувала на фотоаноді ксенонова лампа. З Рис. 12 можна визначити струм у робочій точці, який становив 0,21 мА у випадку Pt катоду та 0,34 мА у випадку МН катоду. Враховуючи, що площа фотоаноду становила 0,5 см², отримаємо у випадку платинового катоду: j(Pt) = =0,42 мА/см², та у випадку металогідридного: j(MH) = =0,68 мА/см². Звідси легко порахувати, що η(Pt) = 0,69 %, а η(MH) = 1,12 %. Через опір комірки реальний фотострум був приблизно на 10 % менший, ніж визначений з перетину кривих на Рис. 12, як про це згадувалося вище. Це призводить до η(Pt) ≈ 0,6 % та η(MH) ≈ 1 %. Ці величини перевищують ефективність, отриману в роботі [3] – 0,1 %, де не проводилася оптимізація товщини та структури

плівки. В той же час отримані нами результати поступаються кращим показникам для гібридних фотоанодів з каскадним сонячним елементом (до 12 %) [4]. Подальше підвищення ефективності нашої комірки можливе за рахунок зменшення питомого опору TiO_2 плівок; наноструктурування поверхні TiO_2, що повинно збільшити площу поверхні плівки. Також видається перспективним застосування каталізаторів окислення води на поверхні TiO_2, що повинно зменшити перенапругу на фотоаноді.

Висновки. 1) Нами запропоновано новий спосіб отримання суцільних плівок TiO_2 на Si підкладках, втому числі на Si сонячних елементах, методом CVD. Особливість цього способу полягає в попередньому нанесенні на підкладку тонкого шару (30÷40 нм) металічного титану.

2) Існує оптимальна товщина плівок TiO_2 для гібридного фотоаноду, досягнення якої дозволяє в кілька разів збільшити ефективність роботи фотоаноду.

3) Застосування МН замість Pt в якості катоду ФЕХ комірки дозволяє значно (приблизно в 1,5 рази) підвищити ефективність перетворення сонячного світла.

Подяки. Робота фінансувалася Програмою НАН України "Водень в альтернативній енергетиці та новітніх технологіях" (Проект № 10).

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Fujishima A., Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. Nature 1972;238: 37-38.

2. Khan SUM, Al-Shahry M, Ingler Jr WB. Efficient photochemical water splitting by chemically modified n-TiO_2. Science 2002;297:2243-2245.

3. Morisaki H, Watanabe T, Iwase M, Yazawa K. Photoelectrolysis of water with TiO2-covered solar-cell electrodes. Appl Phys Lett 1976;29(6):338-340.

4. Miller EL, Rosheleau RE, Deng XM. Design considerations for a hybrid amorphous silicon/photoelectrochemical multijunction cell for hydrogen production. Int J Hydrogen Energy 2003;28:615-623.

5. Miller EL, Rosheleau RE, Khan S. A hybrid multijunction photoelectrode for hydrogen production fabricated with amorphous silicon/germanium and iron oxide thin films. Int J Hydrogen Energy 2004;29:907-914.

6. Miller EL, Paluselli D, Marsen B, Rosheleau RE. Development of reactively sputtered metal oxide films for hydrogen producing hybrid multijunction photoelectrodes. Sol Energy Mat & Sol Sells 2005;88:131-144.

7. Solonin YUM, Savin VV, Solonin SM. Gas atomized powders of hydride –forming alloys and their application in rechargeable batteries. J Alloys Compd 1997; 253-254:594-597.

8. Akuto K, Sakuraj Y. A photorechargeable metal hydride/air battery. J Electochem Soc 2001;148(2):A121-A125.

9. Solonin YUM, Dan'ko DB, Galiy OZ, Kossko IA, Kolbasov GY, Rusetskii IA. Hydrogen storage in metal hydride under action of sunlight. NATO Science Series, II. Mathematics, Physics and Chemistry 2005;202:193–198.

10. Shcherbacova LG, Dan'ko DB, Muratov VB, Kossko IA, Solonin YUM, Kolbasov GYA, Rusetskii IA. Metal hydride use for solar energy accumulation. NATO Security through Science Series-A: Chemistry and Biology. Veziroglu et al.(eds.) Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials 2007 Springer; 699-706.

11. Khyzhun OY, Solonin YM, Dobrovolsky VD. Electronic structure of hexagonal tungsten trioxide: XPS, XES, and XAS studies. J Alloys Compd 2001;320:1–6.

12. Nefedov VI. X-ray spectroscopy of chemical compounds. Moscow, "Chemistry" 1984, 256 p. (in Russ.)

13. Lindgren T, Lu J, Hoel A, Ganqvist C-G, Torres GR, Lindquist SE. Photoelectrochemical study of sputtered nitrogen–doped titanium dioxide thin films in aqueous electrolyte. Solar Energy Materials & Solar Cells 2004;84:145-157.

14. Kavan L, Grȍtzel M, Highly efficient semiconducting TiO2 photoelectrodes prepared by aerosol pyrolysis. Electrochica Acta 1995;40(5):643-652.

15. Reys-Gil KR, Reyes-Garcia EA, Raftery D. Photoelectrochemical analysis of anion doped Tio2 colloidal and powder thin film electrodes. J Electrochem Soc2006;153(7):A1296-1301.

16. Sun Y, Murphy CJ, Reyes-Gil KR, Reyes-Garcia EA, Thornton JM, Morris NA, Raftery D. Photoelectrochemical and structural characterization of carbon-doped WO3 films prepared via spray pyrolysis. Int J Hydrogen Energy 2009;34:8476-8484.

17. Hodes G, Howell IDJ, Peter LM. Nanocrystalline photoelectrochemical cells. J Electrochemical Soc 1992;139(11):3136-3140.

ПЛАЗМОВІ ТЕХНОЛОГІЇ КОНВЕРСІЇ ВІДНОВЛЮВАЛЬНОЇ СИРОВИНИ ЯК ПРИКЛАД ВИРІШЕННЯ ПРОБЛЕМИ ПЕРЕРОБКИ МУЛОВИХ ОСАДІВ СТІЧНИХ ВОД

На сьогодні широкий клас технологій отримання водню пов'язаний з газифікацією вуглецевмісної сировини [1–3]. Історично ще впродовж XIX століття технології газифікації твердих палив активно використовувалися для освітлення міст "світильним" газом, зокрема – в Російській імперії, в тому числі – в Києві. Його одержували в спеціальних газогенераторах (звідси пізніша назва – генераторний газ) на основі неповного спалювання вуглецю палива, який окислюється до монооксиду вуглецю CO

$$2C + O_2 \rightarrow 2CO + 221{,}02 \text{ кДж}. \quad (1)$$

Отримана на основі цього процесу газова суміш має відносно невисоку теплоту згоряння (до 4 МДж/м^3) унаслідок значного вмісту баластного азоту N2 з атмосферного повітря, проте він є технологічно найпростішим.

Конверсія палив у величезних масштабах була представлена в Німеччині до- і воєнного періоду як газифікацією бурого вугілля, так і виробництвом з його продуктів синтетичних рідких палив (СРП) на основі процесу Фішера-Тропша, що реалізувався з використанням залізного каталізатора:

$$2n\text{CO} + (n+1)\text{H}_2 \rightarrow \text{C}n\text{H}_{2n+2} + n\text{CO}_2 \quad (2)$$

(для бензинів n становить 5–12, для дизельних палив – 13–18). Для забезпечення значного вмісту водню в продуктах газифікації застосовують ті, чи інші технології пароводяної газифікації:

$$C + H_2O \rightarrow H_2 + CO - 118{,}82 \text{ кДж}. \quad (3)$$

Їхнє застосування зумовлене в кінцевому підсумку тим, що традиційні тверді палива, на відміну від нафти, мають невеликий вміст водню (5-6% порівняно з 20–22% для нафти); таким чином, саме вода стає ресурсом цього компонента.

Оптимальна температура проведення процесу (3), що є ендотермічним, складає близько 1000 °C; вона повинна підтримуватися за рахунок додаткових джерел енергії. Зазвичай ним є частина палива, що спалюється в умовах кисневого дуття (парокиснева газифікація), а в цій роботі – енергія плазмового струменя (пароплазмова газифікація). Одержуваний продукт – так званий синтез-газ – має досить високу теплоту згорання, що сягає до 11,1 МДж/м^3 (для порівняння: природного газу – 33,5–35,6 МДж/м^3).

Технології газифікації відновлювальної вуглецевмісної сировини, які тепер активно розвиваються, теж відносяться до категорії "добре забутих" для наших сучасників. Це можна стверджувати на прикладі газифікації деревної біомаси. Дійсно, в багатьох європейських країнах першої половини XX століття, включаючи колишній СРСР, активно розвивалося транспортне та автомобілебудування на основі виробництва "на борту" генераторного газу з деревини згідно з реакцією (1), який використовувався як штучне газове паливо [3].

Проте вже в другій половині 50-х рр. XX століття технології газифікації твердих палив і виробництва СРП переважно втратили свою значимість внаслідок дешевизни та доступності нафтогазових ресурсів, що зумовило поступове заміщення використання вугілля природним газом.

Після першої і другої світових енергетичних криз 70-х рр. невід'ємним елементом культури сучасного енергоспоживання стало раціональне використання енергетичних ресурсів [4]. У його арсеналі представлені також технології газифікації твердих палив. Відображенням цієї тези є сплеск кількості патентів, заявлених на обладнання газифікації твердих палив в середині 80-х рр., а потім – до 2004 р., до рекордних показників 60-річної давнини [3]. Це ж стосується основної теми цієї публікації – виробництва альтернативних газових палив на основі переробки вуглецевмісної сировини із застосуванням плазмових технологій. Про динаміку розвитку цього напрямку свідчить статистика патентування в США: кількість одержуваних патентів тут приблизно подвоюється кожні п'ять років, починаючи з 1981 р, а в 2001–06 рр. було видано близько чотирьохсот патентів [5].

Плазмові технології конверсії палив

Загальна характеристика. Згадані технології почали активно розвиватись з 80-х рр. минулого століття. В них частина тепла, необхідного для перебігу ендотермічного процесу утворення синтез-газу з вуглецевмісної сировини (3), вводиться в систему з плазмою. Вигідною перевагою пропонованих у цій роботі розробок є та обставина, що плазмовий струмінь є одночасно газифікуючим агентом. Ця перевага матеріалізована на основі використання пароводяного плазмотрона. В частині власне процесу газифікації вона забезпечує:

- відсутність баластного азоту в продуктах газифікації, що майже в чотири рази підвищує їхню теплотворну здатність порівняно з технологіями повітряної газифікації, як вказано вище;
- мінімізацію розчинення конвертованого газу продуктами повного окиснення;
- високі температурні параметри процесу газифікації (зазвичай – 1100–1200 °C або, за потреби, вищі) незалежно від якості вихідної сировини;

– можливість оптимізації процесу газифікації в реальному часі завдяки гнучкості методів контролю та управління електротехнічними системами, що забезпечують його проведення;
– максимальний вміст водню у продуктах газифікації.

Крім того, застосування плазмових технологій має також виключні переваги для газифікації небезпечних відходів. Дійсно, за наявності в їхньому складі хлорвмісних компонентів (наприклад, при переробці медичних відходів), особливою небезпекою є утворення діоксинів і фуранів. Вони відносяться до найбільш токсичних речовин, гранична допустима емісія яких в атмосферу в продуктах переробки не може перевищувати 10^{-10} г/м^3 [6]. Особливо небезпечною з точки зору утворення цих токсинів є область температур 200–650 °С; вважається, що найбільш активне їхнє утворення відбувається при 200–450 °С, з піковими показниками при температурі близько 300 °С [7]. Тому використання твердих побутових відходів (ТПВ), що раніше практикувалося, в якості палива в процесах прямого спалювання, в сучасних технологіях взагалі не має місця. Відповідно до Директиви 2000/76 / ЄС при спалюванні відходів із вмістом більше 1% мас. галогеновмісних органічних речовин в перерахунку на хлориди, температура повинна підтримуватися на рівні 1100 °С, причому кожен локальний об'єм одержуваних при переробці газів повинен перебувати при цій температурі ≥ 2 с [6]. У цих умовах згадані токсини повністю розкладаються, а хлор присутній у сполуці HCl. Надалі здійснюється швидке охолодження продуктів газифікації, щоб уникнути утворення в їхньому складі токсинів при проміжних температурах. Процес охолодження завершується їхнім пропусканням через вапняне молоко або розчин соди, в яких хлор зв'язується в безпечну хімічну сполуку.

Важливою є екологічна перевага саме пароплазмової технології порівняно з іншими плазмовими технологіями, в яких плазмоутворюючий газ включає у своєму складі азот. Йдеться про ризики утворення шкідливих для довкілля оксидів азоту. На сьогодні ця проблема не достатньо детально вивчена, проте виконані в Інституті газу НАНУ оцінки свідчать про значну небезпеку такого фактора [8].

Насамкінець, майже виключною перевагою плазмових технологій є вітрифікація зольного залишку після газифікації вуглецевмісної сировини. Крім того, що після переробки сировини утворюється мінімальна кількість твердого залишку, він є оплавленим в склоподібній масі (іншими словами, вітрифікованим). У такому вигляді він являє собою, фактично, нейтральний субстрат, безпечний для навколишнього середовища. Ця обставина є дуже важливою у випадку переробки, наприклад, відходів, у складі яких є небезпечні для довкілля представники важких металів.

Дослідно-промислова установка для пароплазмової газифікації небезпечних відходів. Така установка створена спільно Інститутом газу НАНУ та Інститутом електрозварювання ім. Є.О. Патона НАНУ [9]. Технологічно процес конверсії здійснюється в умовах відсутності або дефіциту вільного кисню в закритому реакторі, загальний вигляд якого представлений на Рис. 1. Він виконаний у металевому прямокутному корпусі, футерованому зсередини шаром вогнетривких теплоізоляційних матеріалів.

Принцип роботи установки ілюструє Рис. 2. Її ключовим елементом є електродуговий плазмотрон *1* потужністю до 160 кВт. Вихід на робочий режим плазмотрона здійснюється на повітрі як плазмоутворюючому середовищі з подальшим переходом на водяну пару. Щільна плазма з високою температурою витікає через порожнистий анод-сопло плазмотрона у вигляді струменя (див. Рис. 1) у внутрішній об'єм реактора. В результаті змішування з іншими складовими процесу газифікації всі вони приймають зрештою температуру робочого об'єму реактора.

У верхній частині реактора розташована шлюзова камера для періодичного завантаження відходів. Робота установки організована таким чином, що над відходами, які переробляються, є вільний простір, об'єм якого забезпечує перебування в ньому продуктів газифікації не менше 2 с для задоволення вимог Директиви 2000/76/ЄС [6].

Принципово важливим елементом установки є димотяг *11*, який забезпечує відбір продуктів газифікації та створює розрідження в реакторі по відношенню до атмосфери, щоб виключити потрапляння цих продуктів в навколишній простір. Вузол очищення продуктів газифікації включає скрубер Вентурі *7* з системою загартування газів 8 та ємність з технологічним розчином *9* для промивання продуктів газифікації.

Склад основних продуктів газифікації, отримуваних в установці на прикладі газифікації медичних відходів, представлений в **таблиці 1** [10].

Відсутність азоту в складі газифікуючого агента вирішує проблему виключення попадання в продукти газифікації оксидів азоту – неминучого атрибуту плазмо-повітряних технологій. Про цю обставину вже йшлося вище; щодо важливості цього фактора свідчить на якісному рівні те, що навіть нетривала робота плазмотрона на повітрі як плазмоутворюючому газі при запусках установки, зумовлює зрештою значні кислотні властивості розчину в підскруберній ємності *9* (Рис. 2).

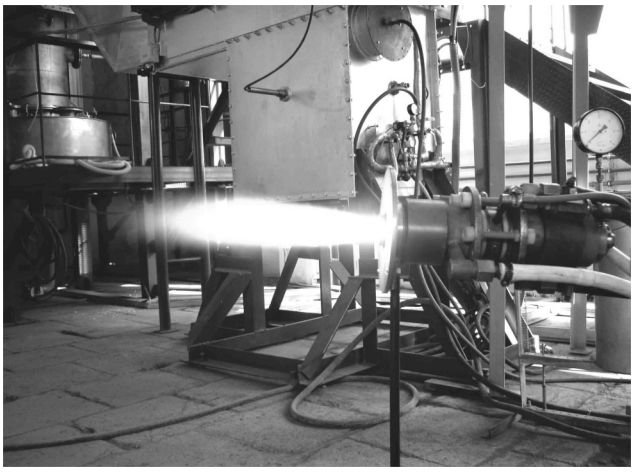


Рис. 1. Дослідно-промислова установка для переробки медичних відходів продуктивністю 50 кг/год: на задньому плані – шахтний реактор, на передньому – пароводяний плазмотрон в процесі налагодження обладнання

Наявність водяної пари та висока температура процесу дозволяють також надійно виключити сажо- та смолоутворення в процесі газифікації та забезпечити найбільш жорсткі вимоги до якості синтез-газу за цим показником. Це також є додатковим чинником боротьби з утворенням діоксинів, оскільки воно відбувається найбільш активно саме на твердих частинках у результаті гетерогенних каталітичних процесів [11].

Таким чином, при утилізації небезпечних відходів (наприклад – медичних), що містять вуглець, останні в цій установці конвертуються в альтернативне газове паливо. Воно може використовуватися для енергетичного самозабезпечення за допомогою газопоршневої електростанції або в якості самостійного палива, підвищуючи в цілому енергетичну ефективність процесу.

Плазмотрон. Зазвичай в якості джерела щільної плазми в технологічних застосуваннях використовуються плазмотрони – пристрої, які генерують плазмовий струмінь у потоці плазмоутворюючого газу. Такого роду обладнання для потреб пароплазмової газифікації вуглецевмісної сировини в Україні вперше було розроблено в Інституті газу НАНУ в 2006 р. під час виконання попередньої Цільової комплексної програми наукових досліджень НАН України "Фундаментальні проблеми водневої енергетики" [12]. Надалі ця розробка була використана як базова для проектування дослідно-експериментальна установка для пароплазмової газифікації небезпечних відходів [9]. Остаточний варіант цього плазмотрона типу ПЛР-ЗП має потужність до 160 кВт. Він може працювати на чистому повітрі, суміші повітря з водяною парою та на чистій парі.

Лабораторна установка. За рівнем споживаної потужності та складністю сукупного допоміжного обладнання пароповітряний плазмотрон у складі обладнання для переробки медичних відходів не може бути використаний для проведення поточних лабораторних експериментів. Тому для цієї мети застосовується відносно мало-потужний (до 3,5 кВт) серійний плазмотрон серії "Мультиплаз", у якому в якості плазмоутворюючого газу використовувалась водяна пара. Детально особливості його функціонування були висвітлені в [2]; там же представлена його принципова схема. Таким чином, кількісні дослідження могли проводитись також в невеликих реакторах. В останньому її варіанті [13] процесс газифікації твердого палива досліджувався в циліндричній кварцовій трубці внутрішнім діаметром 3,2 см, довжиною – 13 см. Вимірювання температури стінки трубки-реактора здійснювалось термопарами.

Витрата твердого палива визначалась зважуванням, а синтез-газу – ротаметром, склад продуктів газифікації визначався хроматографом. Витрата отриманого синтез газу і його склад фіксувались на комп'ютері.

Виділення водню із суміші продуктів газифікації. У цій роботі про водень йдеться виключно у складі альтернативних газових палив. Якщо ж розглядаються питання власне водневої енергетики, які вимагають застосування чистого водню, то виникає проблема йог виділення з суміші продуктів газифікації або принаймні її збагачення. Для цієї мети нині розроблений цілий арсенал засобів: можна скористатися, наприклад, реакцією водяного зсуву

$$CO + H_2O = H_2 + CO_2;\ DH = -40{,}9\ кДж/моль \qquad (4)$$

або застосуванням каталізаторів. В останні десятиліття високих показників вилучення водню дозволили досягнути технології короткоциклової адсорбції, які ґрунтується на

Таблиця 1.

Склад основних продуктів пароплазмової газифікації, отримуваних з медичних відходів

Компоненти	H_2	CH_4	CO	CO_2	C_2H_4	C_2H_2	C_2H_6	H_2S	C_3H_6	iC_4H_{10}	nC_4H_{10}	H_2O
%, 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

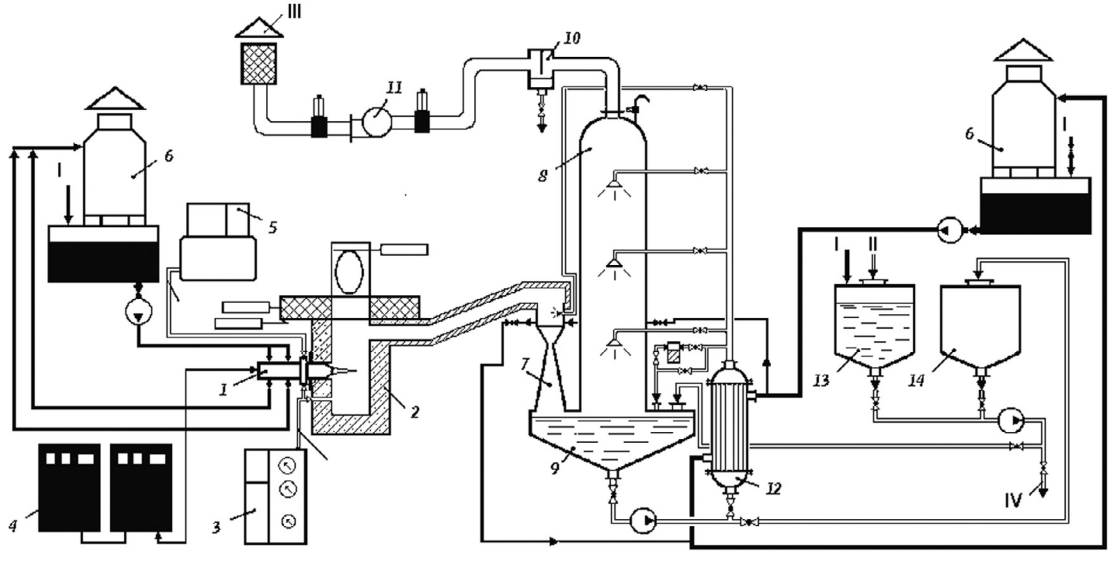


Рис 2. Технологічна схема пароплазмової установки: 1 – плазмотрон; 2 – шахтний реактор плазмо-паровий; 3 – парогенератор; 4 – послідовно з'єднані джерела живлення "Плазма-2"; 5 – компресор; 6 – градирня; 7 – скрубер Вентурі; 8 – система загартування газів; 9 – підскруберна ємність; 10 – фільтр-краплевловлювач;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

селективності процесу адсорбції на поверхні твердого тіла залежно від сорту газу та тиску; адсорбент поглинає певний сорт газу із суміші до настання динамічної рівноваги між адсорбцією та десорбцією, після чого він підлягає регенерації (вилучення водню – 50–96 %, чистота – 99,9999 %, продуктивність – до 10^5 нм/год.). Значного прогресу досягли також мембранні технології, в яких мембрана виконує функції не тільки розділювача, а й сама є частиною каталітичного реактора. Вибірково видаляючи продукт із реакційної системи, мембранний реактор дозволяє досягнути вищих показників конверсії, ніж традиційний реактор за тих же робочих умов [14].

Методика термодинамічних розрахунків

Розрахунки для отримання рівноважного складу продуктів плазмової конверсії вуглецевмісної сировини проводилися за допомогою програми "ТЕРРА" [2, 8, 15], яка призначена для розрахунку стану довільних систем з хімічними і фазовими перетвореннями. Вона пов'язана з великою базою даних властивостей індивідуальних речовин, що робить її придатною для дослідження довільних за хімічним складом сполук. У прийнятих допущеннях стан досліджуваної системи визначається лише вмістом в ній хімічних елементів і значенням двох термодинамічних параметрів (наприклад, температури і тиску). Вона ж дозволяє визначити енергетичні витрати, необхідні для проведення реакцій газифікації та супутніх їм в області високих температур.

Якщо процес газифікації передбачає витрати кисню як газифікуючого компонента, то для повної картини процесу з точки зору енергетичних затрат слід ураховувати також такі затрати на його виробництво. Для оцінювання останніх можна приймати найбільш оптимістичні перспективні оцінки за даними публікації [16], які складають 0,35 кВт · год/$нм^3$; для реально ж використовуваних нині установок для отримання кисню цей показник може перевищувати навіть 1 кВт · год/$нм^3$.

Загальна характеристика деяких видів відновлювальної вуглецевмісної сировини та особливості технологій їхньої конверсії

Відновлювані джерела енергії. В глобальному масштабі застосування відновлюваних джерел енергії є альтернативою нестримному зростанню споживання традиційних палив і перспективи їхнього вичерпання. Для України – це також важливий фактор ослаблення її енергетичної залежності від імпорту газу та нафти. Ще перша Програма державної підтримки розвитку нетрадиційних та відновлюваних джерел енергії та малої гідро- і теплоенергетики, схвалена розпорядженням Кабінету Міністрів України в 1997 р., визначила важливість розширення включення в паливний баланс країни таких ресурсів біомаси як відходи деревини, ТПВ та сільськогосподарські відходи, в тому числі відходи тваринництва і птахівництва (див. [17]). Основними напрямками їхнього застосування розглядалися пряме спалювання, отримання біогазу та генераторних газів. Перспективи заміщення ними традиційних палив або обсягів виробництва за оцінками тих років становили: по прямому спалюванню – 6,5 млн. т умовного палива (у.п.), по біогазу – 4,3 млн. т у.п. або 5 млрд. $м^3$; по генераторному газу – 0,82 млн. т у.п. або 4,8 млрд. $м^3$.

Елементи якості енергії. Варто підкреслити, що відмінність згаданих напрямів використання біомаси пов'язана з якістю отримуваної енергії. Найменш ліквідною є теплова енергія, яка вимагає оперативного використання, проте споживачі значних обсягів такої енергії в умовах окремо розташованих установок зазвичай відсутні. У цьому відношенні деякі переваги мають продукти газифікації, однак внаслідок їхніх значних фізичних об'ємів виникають проблеми зберігання. Нині їх використовують зазвичай для виробництва електричної енергії із застосуванням газопоршневих електростанцій; проте остання також вимагає негайного споживання. У відсутність локального навантаження найбільш доцільною є передача надлишку енергії в загальні електричні мережі, проте в окремих країнах, зокрема – в Україні, це вимагає значних організаційних зусиль. Тому на сьогодні значний інтерес починає викликати повернення до технологій виробництва СРП на основі вдосконалених процесів Фішера-Тропша (2) [18].

Деревина. Серед ресурсів біомаси деревина є найбільш звичним для наших кліматичних умов паливним ресурсом. Складнішою виглядає ситуація з технологіями її газифікації у зв'язку з супутнім забрудненням одержуваних продуктів такими баластними компонентами, як смоли та сажа. Їхня концентрація в прямих процесах газифікації (в яких сировина, що газифікується, рухається назустріч продуктам газифікації) може досягати 10–100 г/$м^3$. Для газогенераторних двигунів, які експлуатувалися раніше з так званим оберненим процесом газифікації (у ньому тверде паливо, газифікуючий агент і генераторний газ переміщаються в одному напрямку, а відбір останнього здійснюється з гарячої зони газогенератора) нормальним вважався вміст смол 400–500 мг/$м^3$, що забезпечує ресурс роботи 1000–3000 годин. Проте сьогодні в світовій практиці до якості силового генераторного газу встановлюють більш жорсткі вимоги. Для забезпечення терміну служби стаціонарних двигунів 50000–60000 год. концентрація смол в газі не повинна перевищувати 10–100 мг/$м^3$, а твердих частинок – 10–50 мг/$м^3$ [19].

Одна з найбільш сучасних таких розробок Європейського центру відновлювальної енергії (Австрія) для газифікації деревної тріски листяних порід (близько 60 т/добу) [20], дозволяє отримувати синтетичний газ такого складу: H_2 – 40%, CO – 24% , CH_4 – 10%, CO_2 – 23%, N_2 – 3% з наступними варіантами його використання: 1) для приводу газопоршневих електростанцій встановленою потужністю 2 МВт по електричній енергії та виробництва до 4,5 МВт теплової енергії в когенераційному режимі; 2) конверсією в метан з вмістом останнього до 98% (і закачування його в газопровід); 3) конверсією в біодизель на основі процесу Фішера-Тропша. У ній передбачена спеціальна промивка газу з використанням дизельного палива як промиваючої речовини. Така установка має ресурс безперервної роботи 4–6 тижнів. Потім вона зупиняється для проведення регламентних робіт тривалістю близько 2-х діб.

В одній із сучасних розробок Інституту газу НАН України для газифікації тріски хвойних порід дерева продуктивністю до 1200 нм^3/год генераторного газу (теплова потужність 1,5 МВт) ужиті спеціальні заходи для максимального зниження смол в генераторному газі за рахунок послідовного руху палива через дві зони газифікації. Причому в першій з них реалізований обернений процес, що забезпечує розщеплення більшої частини смол до рівня 3 г/м^3 [21]. Для подальшого відділення смоли розроблений дезінтегратор, що забезпечує зниження вмісту смол з температурою конденсації вище 80 °С до 0,1 г/м^3. Проте після кожних 700 годин його функціонування також передбачене проведення регламентних робіт.

Нами ще раніше досліджувався процес газифікації деревини на прикладі берези в лабораторній установці [2]. Особливо вражаючим для цього виду палива є дуже малий рівень зольності (на рівні 0,3 %).

Нині опублікований детальний огляд з питань плазмової газифікації відходів та біомаси, зокрема – деревини [22].

Відходи кукурудзи. Серед численних представників біомаси відходи виробництва кукурудзи на зерно є прикладом одного з найбільш вдалого поєднання переваг використання цього ресурсу. По-перше, вона в масштабах України має значний економічно доцільний енергетичний потенціал, який складає 2,8 млн. т у. п. [23]. По-друге, чи не найбільш ощадними по відношенню до умов землекористування видаються технології силосування зеленої маси кукурудзи, в результаті якого виробляються корми для тварин (або тверде біодобриво), рідкі органічні добрива та біогаз. Останній може безпосередньо використовуватися як паливо для газопоршневих електростанцій, забезпечуючи господарство дешевою електроенергією. Продовженням цієї тенденції є зацікавленість до виробництва моторних палив. Тому, якщо історичний досвід отримання СРП в Німеччині був обмежений великотоннажним виробництвом, то нині активно обговорюється розвиток технологій невеликої продуктивності [18]. Ще одним варіантом використання біогазу може бути доведення його до кондицій, які б дозволили вводити отриманий продукт для транспортування газотранспортною системою. На жаль, цей напрямок в Україні не знайшов поки що свого розвитку [24]. Нижче ми обговоримо питання ефективності плазмової конверсії біогазу в синтез-газ для подальшої реалізації процесу Фішера-Тропша (2).

Конверсія біогазу в синтез-газ: порівняльний аналіз пароплазмової та парокисневої технологій. Плазмові технології, використовуючи електричну енергію для отримання власне плазми як робочого тіла в обговорюваних технологічних процесах, легко дозволяють досягати екстремальних станів речовини та/або процесу, якщо порівнювати їх з можливостями технологій, які використовують первинне паливо, і досягати високих технологічних параметрів процесу. Вкладена енергія не зникає з процесу, проте слід мати на увазі, що в кінцевому підсумку коефіцієнт перетворення первинного палива в електроенергію близький всього до 30 %. Зазначені рамки зумовлюють, в кінцевому підсумку, доцільність застосування плазмових технологій [25].

Для скорочення частки електричної енергії, яку використовують в процесі плазмової газифікації, до складу газифікуючого пароводяного агента може додатково вводитися технічний кисень. Проте практиковане іноді огульне протиставлення плазмових технологій газифікації та технологій з використанням кисню на користь останніх не є обґрунтованим, враховуючи, що кисень не є природною субстанцією і його виробництво також вимагає витрат енергії (див. вище, а також [16]). Раніше це було показано нами на прикладі конверсії біогазу в синтез-газ, про сенс якого йшлося вище [26]. Були співставленні три можливі технології конверсії біогазу (приблизний склад: CH4 – 66%; CO_2 – 33%, H_2S – 1%):

– піроліз біогазу (з урахуванням попереднього очищення від H2S):

$$3{,}88CH_4 + 0{,}705CO_2 \Leftrightarrow 1{,}41CO + 7{,}775H_2 + 3{,}172C; \quad (5)$$

– пароплазмова конверсія:

$$3{,}88CH_4 + 0{,}71CO_2 + 0{,}028H_2S + \\ +3{,}23H_2O \Leftrightarrow 4{,}59\,CO + 11{,}018\,H_2 + 0{,}028\,SO_2; \quad (6)$$

– парокиснева конверсія:

$$a\,CH_4 + b\,CO_2 + c\,H_2S + d\,H_2O + \\ + e\,O_2 \Leftrightarrow f\,CO + g\,H_2 + h\,SO_2. \quad (7)$$

Остання реакція записана в загальному вигляді, маючи на увазі можливість варіювання співвідношення O_2/H_2O та заміщення нестачі теплової енергії Джоулевим нагріванням [26]. Отримані в цитованій роботі дані свідчать, що енергетичні затрати на виробництво одиниці маси синтез-газу серед технологій (5) – (7) є найменшими у випадку пароплазмової конверсії (6), причому відношення цих затрат може сягати 3–4-х разів порівняно з технологіями (5) і (7).

Тверді побутові відходи. Проблема їхньої переробки стала визначальною щодо розвитку сучасних високотехнологічних екологічно чистих методів переробки відходів. Раніше практиковане їхнє використання як палива в процесах прямого спалювання в сучасних технологіях, як уже зазначалося, нині взагалі не застосовується внаслідок небезпеки утворення діоксинів і фуранів. Разом з тим, в Україні щороку утворюється близько 59 млн. м^3 ТПВ або близько 13 млн. тонн, які захоронюють на 6,7 тис. сміттєзвалищах і полігонах, з яких 2624 сміттєзвалища взагалі не паспортизовані. Значна частка (37%) побутових відходів – відходи упаковки. У 2013 р. перероблено та утилізовано всього близько 3,65% побутових відходів, з них 1,15 % спалено і лише 2,5% – потрапило на заготівельні пункти вторинної сировини та сміттєпереробні підприємства. Тобто на полігон потрапляє несортоване сміття, розпад якого, наприклад скла та пластику, сягає до 1000 років [27, 28].

З точки зору енергетичного ресурсу потенціал ТПВ в Україні становить близько 2 млн. т у.п. щорічно [29]. У світовій науковій літературі вже тривалий час продовжується дискусія щодо таких технологій переробки відходів, які б переводили їх в енергетичний ресурс (в англомовних виданнях це звучить як Waste-to-Energy processes або скорочено WTE). Нині з цієї тематики є сотні публікацій, з якими можна ознайомитись за посиланнями в оглядових роботах [22, 30]. Остання з них при-

свячена саме плазмовим технологіям WTE, зокрема – конкретним економічним викладкам їхньої доцільності.

Істотна проблема щодо розгортання технологій WTE – значна вартість обладнання високотехнологічних плазмових установок та, в цілому, комплексу апаратури для газифікації відходів. Дійсно, якщо розглядати, наприклад, виробництво електроенергії газопоршневою електростанцією, яка працює в комплексі з установкою для газифікації ТПВ, то очевидно, що вартісний показник одиниці встановленої потужності в цьому випадку не може бути кращим, ніж у випадку найбільш ефективних потужних електричних генераторів на електростанціях, які зрештою визначають його узагальнений рівень для системи електрогенерації в цілому. Разом з тим, слід мати на увазі, що визначальною для собівартості електричної енергії є паливна складова (рівень якої в Україні наближений до 80 %). Якщо ж йдеться про використання первинного енергоресурсу ТПВ, то в цьому випадку навпаки, може здійснюватися оплата за утилізовані відходи, які є некондиційним паливом, виробнику електроенергії на основі технологій їхньої газифікації.

Немаловажною завадою щодо поширення технологій WTE, як вказано в оглядовій роботі [22], є психологічна проблема, пов'язана з неприйняттям плазмових технологій представниками класичної теплотехніки.

Слід наголосити, що в умовах України, як і інших країн, що входили до складу колишнього СРСР, рівень вмісту хлору у відходах заздалегідь невідомий. Тому інші технології, строго кажучи, крім тих, що задовольняють вище наведеній нормі Директиви 2000/76/ЄС про спалювання небезпечних відходів, не повинні застосовуватись зовсім.

Зважаючи на значний досвід, накопичений сучасною наукою щодо плазмової газифікації ТПВ, ми у цій роботі не зачіпаємо проблеми їхньої переробки на рівні конкретних технологій.

Водомулова суміш та донний мул. Ще більш жорсткою для України, ніж проблема звалищ ТПВ, є ситуація щодо накопичення донних мулів станцій очищення стічних вод багатьох міст. Наприклад, за показником донного мулу лише Бортницької станції аерації м. Києва тут накопичено орієнтовно 9 млн. т цієї сировини. Як відомо, стан її споруд уже давно створює значну екологічну загрозу для довкілля. Традиційні методи переробки стічних каналізаційних вод призводять до утворення значної кількості твердих відходів, які відкладають на мулових полях. Осад та надлишковий активний мул, якого утворюється понад 9 тис. т щодоби, відправляють на мулові поля, сумарна площа яких становить 272 га. Нині заповнені вони втричі більше допустимої норми; проблема їхнього утримування вирішується поступовим нарощуванням дамб, які їх обмежують. Висота цих дамб нині складає майже 10 метрів; очевидним є дуже високий ризик для довкілля, включно – забруднення Дніпра, як основної водної артерії України, на випадок прориву цих дамб.

Всебічне дослідження хімічного складу та рівня забруднення важкими металами та радіонуклідами осадів стічних вод очисних споруд Києва та інших міст проведено в роботі [31]. До найбільш небезпечних їхніх компонентів, у першу чергу, слід віднести важкі метали. У стічних водах великих промислових центрів визначається до 20 металів, при цьому концентрації свинцю, хрому, миш'яку, кадмію та ін., нерідко перевищують гранично допустимі концентрації. З початку складування (1973 р.) мулів Бортницької станції аерації вміст цинку виріс у 2400 разів, хрому – 3500, марганцю – 4000, свинцю – 7000 разів. З'явилися нові, раніше не виявлені, токсичні метали в значних кількостях. Дані дослідження підтверджують високу забрудненість ґрунтів важкими металами.

Разом з тим, хімічний склад осадів стічних вод свідчить, що вони мають значний вміст вуглецю. Дійсно, суха речовина сирих осадів має такий склад (% маси сухої речовини осаду): 35,4–87,8 C; 4,5–8,7 H; 0,2–2,7 S; 1,8–8,0 N; 7,6-35,4 O; суха речовина активного мулу містить, %: 44,0–75,8 C; 5,0–8,2 H; 0,9–2,7 S; 3,3–9,8 N; 12,5–43,2 O. Осади мають слабо кислу й нейтральну реакцію та помітну кількість загальної органічної речовини, яка майже на 50 % складається з гумусоподібних форм. Це дає підстави вважати доцільною їхню конверсію плазмовими методами, маючи на увазі, що важкі метали будуть вітрифікованими у складі зольного залишку. Тим більше, що вони є



а *б*

Рис. 3. Зовнішній вигляд водомулової суміші після сепарації (а) та донного мулу після сушіння (б)

зручними для переробки, оскільки передбачають можливість використання стаціонарних установок в технологічно однорідних умовах.

Попередні дослідження проведені на лабораторній установці з використанням плазмотрона "Мультиплаз-3500" [13].

У початковому стані водомулова суміш мала вигляд рідкої суспензії темного кольору з вологістю на рівні 95 %, а донний мул за консистенцією мав торфоподібний вигляд. На рис. 3 показані фотографії водомулової суміші після її сепарації (вона прийняла вигляд густої суспензії) та донного мулу після сушіння (він зберіг торфоподібний вигляд). У таблиці 2 показані результати технічного аналізу водомулової суміші та донного мулу після їхнього часткового висушування.

Зведені дані щодо складу очищених продуктів газифікації представлені в таблиці 3.

Таким чином, результати досліджень свідчать, що в продуктах газифікації цих відходів визначальною компонентою є синтез-газ, збагачений воднем. Найбільшим є вміст водню в продуктах газифікації донного мулу Бортницької станції аерації (на рівні 70 об. %).

З урахуванням складу сировини та даних таблиці 3 було визначено формулу реагування в перерахунку на вуглець, водень та кисень органічної маси водомулової суміші та донного мулу, відповідно:

$$C_{1,000}H_{1,925}O_{0,523} + 1,290\,H_2O = 2,219\,H_2 + \\ +0,153\,CO + 0,830\,CO_2 + 0,017\,CH_4, \qquad (8)$$

$$C_{1,000}H_{2,483}O_{0,530} + 1,334\,H_2O = \\ = 2,549\,H_2 + 0,111\,CO + 0,876\,CO_2 + 0,013\,CH_4. \qquad 9)$$

Слід відмітити, що загалом представлені тут брутто-формули відходів цілком корелюють з представленим вище за результатами роботи [31] хімічним складом осадів стічних вод. Дещо несподівано великою виглядає зольність донного мулу (**таблиця 2**), проте вона може характеризувати лише випадкову пробу донного мулу, з якою працювали автори. В усякому випадку, навіть такий високий вміст золи (тут – переважно піску) не може бути визначальним щодо найважливіших для цієї роботи енергетичних характеристик досліджуваної вуглецевмісної сировини [32 (с. 89)].

Таблиця 2.

Технічний аналіз мулів

Тверде паливо	Вологість	Летучі	Зола	Фіксований вуглець
	мас. %			
Паливо після сепарації та сушіння водомулової суміші	9,5	65,4	15,2	9,9
Донний мул	9,5	38,0	43,8	8,7

Таблиця 3.

Склад очищених продуктів газифікації

Тверде паливо	Склад сухого газу, об. %			
	H_2	CO	CO_2	CH_4
Водомулова суміш	68,9	4,8	25,8	0,5
Донний мул	71,8	3,1	24,7	0,4

Проте, аналізуючи результати експерименту [13], слід відмітити його основний недолік, пов'язаний з загальною низькою ефективністю процесу газифікації, не зважаючи навіть на відносно високий вихід водню. Дійсно, переважаюча частина вуглецю в процесах (8) і (9) спрямовується на виробництво баластного газу CO_2, а не горючого CO. Таким чином, цей експеримент не може розглядатися як надто вдалий з точки зору досягнення його кінцевої мети – високої енергетичної ефективності процесу.

Основною причиною такого результату стала низька температура стінки реактора-кварцової трубки, яка встановлювалась у цих дослідженнях на рівні 430–480 °C. Унаслідок цього формули реагування (8) і (9) описують, фактично, сумарний результат двох процесів: власне пароплазмової газифікації сировини на осі трубки, де температура визначається струменем плазмотрона і є високою, та реакцією водяного зсуву (4) біля стінок трубки. Для останньої оптимальною якраз є температура на рівні 500 °C [32 (с. 258)].

Не менш важливим і негативним фактором стала також низька швидкість реагування вуглецю в такій системі, яка експоненційно залежить від температури. Внаслідок цього значна частина газифікуючого агенту-водяної пари "проскакує" невеликий за розміром реактор, не реагуючи з сировиною, що в цілому визначає низьку енергетичну ефективність процесу.

Загалом же, слід відмітити, що вже за зовнішнім виглядом брутто-формул для водомулової суміші та, особливо, для донного мулу випливає, що вони повинні мати хороші енергетичні характеристики, виходячи зі співвідношення у їхньому вмісті водневої та кисневої компонент [32 (с. 33–37)]. Надалі нами для принципових термодинамічних оцінок вибрана простіша брутто-формула донного мулу у вигляді $CH_{2,5}O_{0,5}$, для якої виконаний аналіз процесу плазмопарової газифікації на основі більш оптимальної, ніж (9), реакції:

$$CH_{2,5}O_{0,5} + 0,5\,H_2O = CO + 1,75\,H_2. \qquad (10)$$

За стандартною методикою [2, 8, 15], відповідно до закону Гесса, визначалась ентальпія утворення донного мулу, яка передбачає знання теплоти згоряння цієї речовини $Q_Н$. В основі цієї методики – теоретичний аналіз реакції повного спалювання вуглецевмісної сполуки. Для донного мулу вона має вигляд:

$$CH_{2,5}O_{0,5} + 1,375O_2 + 5,17N_2 \leftrightarrow CO_2 + \\ +1,25H_2O + 5,17N_2 + Q_Н. \qquad (11)$$

Тут величина $Q_Н$ є різницею суми ентальпій утворення продуктів реакції $\Delta H^{вих}$ та аналогічної суми для початкових речовин $\Delta H^{поч}$, що дозволяє визначити шукану ентальпію утворення вуглецевмісної сполуки:

$$\Delta H^{поч} = \Delta H^{вих} - Q_Н. \qquad (12)$$

Ураховуючи, що ентальпія утворення простих речовин (O_2, N_2, C(c) – тверда фаза вуглецю і т.п.) приймається рівною нулю [15], отримаємо:

$$\Delta H^{поч} = \Delta H^0 CH_{2,5}O_{0,5}, \qquad (13)$$

$$\Delta H^{вих} = \Delta H^0_{CO2} + 1,25"H^0_{H2O}, \qquad (14)$$

де $\Delta H0_{CO2} = -393,5$ кДж/моль, $\Delta H^0_{H2O} = -241,8$ кДж/моль. Звідси випливає, що $\Delta H^{вих} = -695,75$ МДж/кмоль або – 10,46 МДж/кг.

Для оцінки величини QH в (12) використана формула Менделєєва [32]

$$Q_H = -100 \cdot (81 \cdot c_C + 246 \cdot c_H - 26 \cdot (c_O - c_S) - 6 \cdot c_W) \cdot 4,19 \text{ [кДж/кг]}, \quad (15)$$

де c_C, c_H, c_O, c_S, c_W – масові частки атомів вуглецю, водню, кисню, сірки та води. Вона склала $Q_H = -25,68$ МДж/кг.

Це дає можливість визначити з (12) шукану ентальпію утворення донного мулу: $\Delta H^0_{CH2,5O0,5} = -5,24$ МДж/кг.

Термодинамічний аналіз процесу конверсії донного мулу, виконаний у середовищі "ТЕРРА" [15], дозволив визначити склад основних продуктів пароплазмової конверсії донного мулу залежно від температури в процесі перебігу реакції газифікації (10); при температурі 1250 К він повністю визначається правою частиною цієї реакції. Отримані вище дані дозволяють за аналогією з аналізом рівняння (12) визначити енергію W(T), яку необхідну ввести на 1 кг маси реагентів, щоб досягти їхнього рівноважного стану при робочій температурі в реакторі газифікатора. Різниця полягає в тому, що стосовно продуктів реакції розглядається сума повних ентальпій CO та H_2 при температурі 1250 К. Вони, крім власне ентальпій утворення речовин, включають також змінну від температури складову 38790 і 36814 Дж/моль для CO та H_2, відповідно (залучаються за табличними даними; представлені також в середовищі "ТЕРРА"). З урахуванням наведених вище значень $\Delta H^0_{CH2,5O0,5}$ і "H^0_{H2O}, результуюча енергія при T = 1250 К складає W = 1,81 кВт·год/кг. Цей показник дозволяє визначити продуктивність газифікатора при заданій потужності плазмотрона.

Ідеальний процес газифікації (10) (нехтуючи технологічними втратами) забезпечує 100 % виходу синтез-газу з початкової маси донного мулу. Ураховуючи, що за даними [32 (с. 256-257)] теплотворність складає: для CO – $Q_{нCO}$ = 283 МДж/моль = 78,6 кВт·год/моль = 2,8 кВт·год/кг, а водню – $Q_нH_2$ = 241,7 МДж/моль = 67,2 кВт·год/моль = = 33,6 кВт·год/кг, теплотворність синтез-газу в ідеальному процесі (10) на 1 кг суміші складе:

$$Q_{нСГ} = (1 \cdot 78,6 + 1,75 \cdot 67,2) / (1 \cdot 28 + 1,75 \cdot 2) =$$

$$= 196,2 / 31,5 = 6,23 \text{ кВт·год/кг}.$$

Вона дозволяє визначити енергетичну продуктивність установки газифікації та її енергетичну ефективність на основі порівняння з питомою енергією W(T), яка вводиться в реактор.

Висновки

Кількісна оцінка енергетичної ефективності пароплазмової конверсії мулових осадів стічних вод, характерних за своїми властивостями для міст України, свідчить, що технології на її основі можуть функціонувати в режимі, близькому до енергетичного самозабезпечення. Дійсно, теплотворність синтез-газу в такому процесі наближається до 6,23 кВт·год/кг. Ця величина істотно перевищує затрати електричної енергії на виробництво 1 кг синтез-газу в ідеальному процесі, які складають 1,81 кВт·год/кг. Таким чином, навіть з урахуванням відносно низького коефіцієнта використання палива ~30 % у процесах генерації електричної енергії, енергетичні затрати є близькими до рівня отримуваної енергії синтез-газу, що створює хороші передумови для високої енергетичної ефективності процесу переробки мулових осадів стічних вод.

Як показують попередні оцінки, додаткове істотне підвищення ефективності процесу конверсії може бути досягнуте при частковому введенні в число реагентів кисню. Це дозволить реалізувати повномасштабний процес WTE – виробництво додаткової електричної енергії в процесі переробки осадів стічних вод.

Нині проводиться підготовча робота щодо впровадження таких технологій у туристичному комплексі Буковель та м. Івано-Франківську (Україна) та в м. Катовіце (Польща).

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Козин Л.Ф., Волков С.В. Водородная энергетика и экология. К.: Наукова думка; 2002. 336 с.

2. Жовтянський В.А. Отримання водню із використанням плазмових технологій // Фундаментальні проблеми водневої енергетики: Монографія / Ред. В.Д. Походенко, В.В.Скороход, Ю.М. Солонін. К.: КІМ; 2010. – С. 130–156.

3. Копытов В.В. Газификация твердых топлив: ретроспективный обзор, современное состояние дел и перспективы развития // Альтернатив-ная энергетика и экология . – 2012. – №6. – С. 29–78.

4. Жовтянский В.А. Энергосбережение // Энергетика: история, настоящее и буду-щее. – К.: 2010, Т.4. – С. 269–312, 481–484.

5. Планковский С.И. Плазменные технологии утилизации ТБО. Современное состоя-ние и перспективы // Материалы 4-й Междунар. конф. "Сотрудничество для решения про-блемы отходов" (31 января -1 февраля 2007 г., Харьков) // Харьков: ЭкоИнформ, 2007. – С. 208–210.

6. Directive2000/76/EC of the European Parliament and of the Council of 4 December 2000 on the incineration waste // Official Journal of the European Communities L 332, 28/12/2000. – P. 91–111.

7. 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.

8. 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. – V. 41, N 12. – P. 3233–3239.

9. Жовтянский В.А., Петров С.В., Коржик В.Н., Маринский Г.С., Чернец А.В. Ус-тановка для конверсии углеродсодержащих материалов // Тез. докл. междунар. научно-практ. конф. "Энергоэф-фективность" (Киев, 6–8 октября 2008 г.). – К.: Ин – т газа НАНУ, 2008. – С. 114–116.

10. Жовтянский В.А., Петров С.В. Паро-плазменная технология переработки органических отходов в альтернативное топливо // Новини енергетики. – 2011. – №6. – С. 9–15.

11. Колесник В.В., Орлик В.Н., Олейник С. Ю., Россоха А.В. Термодинамический анализ процессов образования диоксинов // Украинский химический журнал. – 2008. – Т.74, №12. – С.78–82.

12. Методи та перспективи отримання водню на основі застосування плазмо-вих технологій (1-й етап – Розробити плазмову апаратуру моделювання процесів отримання водню на основі використ-тання водяної пари). Звіт про НДР (Інститут газу НАН України). ГР №0106U010948. Інв. №0209U008402. – Київ, 2006. – 51 с.

13. Жовтянський, В.А, Дудник О.М., Якимович М.В. // Новини енергетики. – 2015. – № 4. – С. 26–28

14. Базиле А., Галуччи Ф., Юлианелли А. Исследования Института мембранных технологий (Национальный научный центр Италии ITM-CNR) по получению водорода в мембранных

технологиях. Мембраны (ВИНИТИ: Серия. Критические технологии). – 2007. – №2 (34) . – С. 3–21.

15. Ватолин Н. А., Моисеев Г.К., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. – М.: Металлургия, 1994. – 353 с.

16. Лавренченко Г.К. Современные технологии получения кислорода из воздуха // Сб. тез. докл. межд. научно-техн. конф. "Энергоэффективность-2010" (Киев, 19–21 октября 2010 г.). – К.: Ин-т газа НАНУ, 2010. – С. 54–55.

17. Стратегія енергозбереження в Україні: Аналітично-довідкові матері-али / Колективна монографія в 2-х томах / За ред. В.А.Жовтянського, М.М.Кулика, Б.С.Стогнія – К.: Академперіодика, 2006. – 510 і 600 сс.

18. Якубович М.Н., Стружко В.Л., Стрижак П.Е. Влияние условий ведения про-цесса и состава катализатора на его производительность в синтезе Фишера-Тропша // Ката-лиз в промышленности. – 2008. – №1. – С. 14–19.

19. Попов А.В., Рыжков А.Ф. Управляемый процесс газификации биомассы // Промышленная энергетика. – 2008. – №1. – С. 27–31.

20. The European Centre for Renewable Energy. [Електронний ресурс]. – Режим доступу: http://www.eee-info.net.

21. Пьяных К.Е., Антощук Т.А. Производство и использование генераторного газа для обеспечения работы парового котла // Тез. докл. межд. научно-техн. конф. "Энергоэффективность-2012" (Санкт-Петербург, 29 мая – 1 июня 2012 г.). – СПб.: Ин-т электрофизики и электроэнергетики РАН, 2012. – С. 75–77.

22. Fabry F., Rehmet C., Rohani V.-J., Fulcheri Lt. Waste Gasification by Thermal Plasma: A Review. Waste and Biomass Valorization. – 2013, doi: 10.1007/s12649-013-9201-7.

23. Переосмислення ступеня відповідальності перед майбутнім: Національна допо-відь з питань реалізації державної політики у сфері енергоефективності за 2009 рік. – К.: НАЕРНАУ, 2010. – 254 с.

24. Щокін А.Р. Проблеми та перспективи на шляху подальшого використання штучних гарячих газів в Україні // Відновлювальна енгергетика. – 2013. – № 4. – С. 30–36.

25. Жовтянский В.А. Электрическая дуга – основа теплотехнических применений плазмы. Часть I. Общие свойства электродуговой плазмы и особенности процессов теплопереноса // Пром. теплотехника. – 2007. – Т. 29, № 4. – С. 13–22.

26. Жовтянский В.А., Невзгляд И.О., Якимович М.В. Конверсия возобновляемого углеродсодержащего сырья с применением плазменных технологий // Відновлювальна енергетика. – 2013. – № 4. – С. 5–13.

27. Бондаренко Б.І., Жовтянський В.А. Проблема утилізації твердих побутових відходів і знешкодження небезпечних відходів в Україні: від проекту концепції – до державної науково-технічної програми // Енерготехнології та ресурсозбереження. – 2008. – № 4. – С. 63 – 69.

28. Проблеми державного регулювання у сфері поводження з відходами та шляхи їх вирішення. Аналітична записка [Електронний ресурс]. – Режим доступу: http://www.niss.gov.ua/articles/1386.

29. Патон Б.Е., Бондаренко Б.И., Жовтянский В.А. Новый источник возобновляемой энергии – твердые бытовые отходы. У кн.: Дупак О.С., Афонін В.В., Базеєв Є.Т. та ін., ред. Проблеми розвитку енергетики: погляд громадськості (зб. № 6) . – К.: НТСЕУ, 2009. – С. 249–253.

30. Ducharne C. Technical and economic analysis of Plasma-assisted Waste-to-Energy processes. – Earth Engineering Centre: Columbia University, 2010. – 79 p.

31. Бондар О.І., Лозовіцький П.С, Машков О.А., Лозовіцький А.П. Екологічний стан накопичених осадів стічних вод м. Києва / Екологічні науки. – К.: ДЕА. 2014 – № 7. – С. 38–53.

32. Равич М.Б. Эффективность использования топлива. – М.: Наука. – 1977. – 344 с.

СВІТЛОЗАЛЕЖНЕ ПРОДУКУВАННЯ ВОДНЮ МІКРОВОДОРОСТЯМИ (*CHLOROPHYTA*) І ФОТОСИНТЕТИЧНИМИ БАКТЕРІЯМИ (*RHODOBACTER*)

Молекулярний водень займає важливе місце в метаболізмі бактерій і деяких еукаріотичних мікроорганізмів. H_2 може використовуватися як джерело енергії при диханні, як донор електронів при фотосинтезі і в процесі метаногенеза. При бродінні H_2 часто є кінцевим продуктом. Виділення водню в процесі азотфіксації каталізується нітрогеназою, в інших випадках поглинання і виділення водню каталізується гідрогеназами. Незважаючи на те, що H2 є найпростішою молекулою, виявилося, що для кожного типу метаболізму бактерії синтезують окрему гідрогеназу, що має свої структурні гени і механізми регуляції [1–4] Тому бактерії, здатні до зростання за рахунок різних типів харчування за участю H_2, як правило, синтезують кілька гідрогеназ. Ці ензими дуже чутливі до кисню. Молекулярний O_2 викликає їх інактивацію 2–3 хв. Будова гідрогеназ є мономерною, а амінокислотна структура високо консервативна. В активному центрі містяться 4 координуючих цистеїна (водневий кластер). Незважаючи на відносно просту структуру, ці H_2ази мають високу питому ферментативну активність (~1000 од/мг білку) [5], яка в 100 разів вище, ніж у інших ферментів цього типу. Оскільки вони легко інгібуються киснем, їх здатність до продукування водню тривалий час залишалася недооціненою, поки Мелис зі співав. [5–6] не довели, що пригнічення фотовиділення кисню ФСІІ сприяє зростанню фотовиділення водню клітинами *Chlamydomonas reinhardtii*. Вони запропонували простий спосіб пригнічення оксигенного фотосинтезу на рівні ФСІІ за рахунок вилучення сірки із середовища культивування. Сірка є важливою складовою частиною білків (метіонін, цистеїн), ліпідів (сульфохіновозил-діацилгліцериди, які складають 5 % ліпідів тилакоїдної мембрани), коензими (напр., коензим А, або ліпоамід), молекули задіяні в захисних шляхах (глутатіон) та переносники електронів (напр., Fe-S кластери).

У більшості клітин немає специфічного депо сірки, тому ріст організму залежить від її екзогенних джерел. Відомо, що в *C. reinhardtii* за пристосування до умов недостатності сірки відповідає продукт гену *sac-1* [7], припускається, що він є іонним переносником. Реакція на недостатність сірки включає синтез високо афінних переносників сульфатів, вивільнення зовнішньоклітинної арилсульфатази, яка здатна відщеплювати сульфатну групу від ароматичних сполук та збільшений синтез ферментів задіяних в асиміляції сірки. Крім того, клітини економлять сірку. Відбувається синтез нових білків клітинної стінки, що майже не містять сірки, та розщеплення ендогенних сульфоліпідів. Відбувається сповільнення росту, накопичення крохмалю та пригнічення фотосинтетичного виділення кисню. Останнє є головною причиною переходу культури *C. reinhardtii* в анаеробний стан за умов недостатності сірки і пов'язане із високою швидкістю фотопошкодження субодиниці D1 фотосистеми II та пригніченим синтезом білку.

Складність розробки біотехнології перетворення сонячної енергії в енергію молекулярного водню пов'язана із вирішенням нетривіальних проблем. По-перше, кисень, який утворюється при фотосинтезі, блокує експресію та функціонування гідрогенази, а отже пригнічує виділення водню. Для ефективного виділення водню необхідно створити умови, за яких фотосинтез не буде супроводжуватись зростанням концентрації кисню в культуральному середовищі. По-друге, фотосинтез багатьох водоростей в природі не пристосований до високої інтенсивності освітлення, яка буде використовуватися при масовому культивуванні з метою отримання водню. По-третє, в існуючих експериментальних підходах фотосинтетичне виділення водню значною мірою відбувається за рахунок світлозалежного використання ендогенних джерел енергії (крохмаль, ліпіди, білки), тому цей процес короткотривалий. Крім того, особливості анаеробного метаболізму мікроводоростей, які, у кінцевому рахунку, забезпечують фотосинтетичне утворення водню, вивчені недостатньо.

Метод сіркової недостатності, який широко використовується для отримання водню в культурах одноклітинних зелених водоростей, допомагає вирішувати лише частину цих проблем. За умов вилучення сірки із культурального середовища клітини переходять на безсірковий метаболізм, який супроводжується накопиченням відновлювальних еквівалентів, пригніченням синтезу багатьох білків, у тому числі субодиниці D1 фотосистеми II, що призводить до блокування фотосинтетичного виділення кисню і анаеробіозу. Такий підхід виявився успішним. Протягом короткого часу (приблизно 80 годин) культура виділяла водень, після чого її можна було оновити, прокультивувавши на повноцінному середовищі для відновлення фотосинтезу і накопичення нових енергетичних запасів. Такий підхід отримав назву двостадійного виділення водню [5].

Вдосконалення цього підходу полягало в одночасному функціонуванні фотосинтезу і фотовиділення водню.

Вміст сірки у поживному середовищі встановлювався на такому рівні, що поглинання кисню в процесах дихання перевищувало його виділення у фотосистемі II, але функціонування останньої забезпечувало накопичення відновних еквівалентів для використання у метаболізмі клітини Для мінімізації пошкодження інших систем клітини, було запропоновано модифікувати ген хлоропластної сульфат-пермеази, щоб забезпечити вибірковий дефіцит сірки саме в хлоропласті [8].

Інші підходи для підвищення ефективності та технологічності процесу є переважно генно-інженерними і полягають у:

1. зменшенні розміру антени для вищої оптичної проникності культури і вищого квантового виходу перетворення енергії світла [9];

2. фіксуванні стану I фотосинтетичного апарату для мінімізації паразитного в даному контексті циклічного електронного транспорту [10];

3. відборі мутантів з високим рівнем накопичення крохмалю і з високою чутливістю апарату дихання до кисню, що призведе до зниженої стаціонарної концентрації кисню в клітині [10].

Для більш повного вирішення вищезгаданих проблем необхідний комплексний підхід, який поряд із залученням сучасних генно-інженерних практик, включає також пошук нових біотехнологічних об'єктів, оптимізацію умов вирощування, використання відпрацьованої біомаси, визначення фізіологічних факторів, які дозволяють спрямовано керувати процесом.

Біомаса мікроводоростей як потенційне джерело біоводню. Біомаса – шостий за запасами з доступних на даний момент джерел енергії після горючих сланців, урану, вугілля, нафти і природного газу. Біомаса – п'ятий по продуктивності з відновлюваних джерел енергії після прямої сонячної, вітрової, гідро- та геотермальної енергії. Щорічно на землі утворюється близько 170 млрд тон первинної біологічної маси і приблизно той же об'єм руйнується.

Біомаса – найбільший з використання в світовому господарстві поновлюваний ресурс (більше 500 млн тонн на рік). Біомаса застосовується для виробництва тепла, електроенергії, біопалива, біогазу (метану, водню). Використання енергії біомаси має унікальні особливості, які забезпечують його екологічні переваги. Воно може сприяти пом'якшенню проблеми зміни клімату, зменшити кількість кислотних дощів, ерозію ґрунту, забруднення водойм і навантаження на полігони ТПВ, забезпечити середовище для існування диких видів тварин і допомогти підтримувати здорові умови існування лісів за допомогою кращого менеджменту.

Хімічний склад біомаси може розрізнятися залежно від її виду. Зазвичай рослини складаються з 25 % лігніну і 75 % вуглеводів або цукрів. Вуглеводнева фракція складається з безлічі молекул моноцукрів, з'єднаних між собою в довгі полімерні ланцюги. До найбільш важливих категоріях вуглеводнів можна віднести целюлозу. Лігнінового фракція складається з молекул нецукрового типу. Довгі полімерні молекули целюлози утворюють тканини, що забезпечують міцність рослин. Лігнін являє собою "клей", який пов'язує молекули целюлози між собою.

Вихід біомаси значно зростає при використанні для культивування парникових атмосферних газів і, головним чином, CO_2. Згідно чисельним дослідженням [11–12] склад біомаси з різного походження значно варіює, особливо неоднорідною є композиція неорганічних компонентів. Склад природної біомаси залежить від різних факторів, а саме: типу біомаси, видів рослин або водоростей, умов росту таких як сонячне світло, географічне положення і клімату регіону, пори року, якості ґрунту і води, pH, поживних речовин, присутності у середовищі добрив і пестицидів, а також вмісту деяких макро- (Cl, K, N, P, S) і мікроелементів і здатності організмів до вибіркового поглинання конкретних речовин з води, ґрунту і повітря.

Отже, при відносно постійному вмісті вуглецю, водню і кисню процентний внесок азоту і зольних елементів сильно відрізняється у біомаси різного походження.

Біомаса мікроводоростей може бути використана для вироблення екологічно чистої енергії з у формі біоводню. Зокрема, біоводень може бути отриманий при ферментації термофільних видів мікроводоростей з використанням культури *Chlorella sorokiniana* при 30° С при постійної інтенсивності світла 120 мкмоль $м^{-2}$ $с^{-1}$, що надаються білими люмінесцентними лампами. Біомаса досягала стаціонарної фази на 9 -й день, даючи максимальну суху вагу клітин 2,9 кг $м^{-3}$ [13]. Максимальний зміст вуглеводів і білків складав 145 г $кг^{-1}$ і 140 г $кг^{-1}$, відповідно. Спостерігалася максимальна об'ємна продуктивність 334 г/$дм^3$ за добу. Біомасу водоростей попередньо обробляли за допомогою різних фізичних і хімічних процесів, що призводило до поліпшення виробництва водню. Було виявлено, що попередня обробка соляної кислотою призводить до підвищення виходу водню.

Мікроводорості здатні поглинати CO_2 з димових газів і пом'якшити наслідки глобального потепління, пов'язані із збільшенням концентрації CO_2 в атмосфері [14]. Хоча деякі з зелених водоростей таких як *C. reinhardtii, Chlorella sorokiniana* можуть продукувати водень через наявність гідрогенази, однак до нашого часу не вдалося досягти достатньо високих швидкостей виробництва H_2.

Разом з цим, біомаса мікроводоростей також може бути використана в якості субстрату для водневих бактерій, які продукують H_2. Наприклад, *Enterobacter cloacae IIT-BT 08*, факультативно анаеробна, грамнегативна бактерія широко відома як ефективний продуцент H_2. Використання ферментативної переробки біомаси водоростей з використання культури цієї бактерії значно підвищує загальний вихід водню.

Теоретично, зелені водорості можуть виробляти до 10 моль (20 г) водню за $м^2$ площі культури в день за умови, що вся фотосинтетично активної радіації (ФАР), буде використана [5]. Енергетична продуктивність зелених мікроводоростей в реакції біофотолізу з утворенням водню оцінена в від 0,02 до 0,12 кДж/л год в лабораторних фотобіореакторах. Припускаючи, що теплотворна здатність водню складає 41,8 МДж/кг або 13 кДж/л. У цьому дослідженні, швидкістю максимального виробництва водню з використанням біомаси водоростей як субстрату була майже 148 мл/л за 1 год, що за енергетичною ефективністю еквівалентно 1,92 кДж/л год і майже в 16–96 разів

вище, ніж виробництво Н2 водоростей в процесі біофотолізу.

Максимальна врожайність біомаси *C. sorokiniana* складає 0,11 г/л год при продувці повітрям з 5% CO_2, що відповідає зі зв'язуванню 0,2 г/л год. Показано, що щвидкозростаюча культура *C. sorokiniana* може бути далі перероблена з утворенням водню за допомогою анаеробних водень- продукуючих бактерій [14, 15].

Ізолювання та аналіз фракції пурпурних несірчаних бактерій. Пурпурні бактерії здатні використовувати H_2 для фотоавтотрофного, міксотрофного і хемоавтотрофного росту, демонструючи високий рівень метаболічної лабільності. Залежно від типу метаболизму, водень може споживатися з виділенням енергії та / або відновлювальних еквівалентів. Пурпурні бактерії можуть також виділяти H_2 при відновленні протонів яв термінального акцептору електронів або в ході фіксації атмосферного азоту. Таким чином, водневий обмін в пурпурних бактеріях різноманітний; ці бактерії часто використовуються в якості моделей для дослідження метаболічних особливостей і взаємозв'язку метаболічних шляхів за участю молекулярного водню. Завдяки високим темпам зростання в умовах азотфіксації пурпурні бактерії можуть виробляти велику кількість молекул водню на світлі. Ця здатність робить пурпурних бактерій перспективних кандидатами до практичного застосування у виробництві молекулярної водневого палива з використанням сонячного світла, як альтернативного джерела енергії [16].

З природних джерел з 4х різних місць зростання були ізольовані і частково очищені оригінальні штами анаеробних фотосинтезуючих пурпурних бактерій роду Rhodobacter для подальших досліджень. Клітини анаеробних фотосинтезуючих організмів накопичували в колоні Виноградського протягом 70-денної інкубації (рис.1А), і пурпурні колонії переносили в скляні циліндри на рідке середовище Пфенінга для культивування за анаеробних умов. Найбільша швидкість росту спостерігалася при освітленні галогенними лампами зі щільністю потоку фотонів 500 мкмоль·м$^{-2}$·с$^{-1}$ і температурі 30 °С з додаванням в якості екзогенного джерела вуглецю ацетату натрію (pH 6,50–7,5).

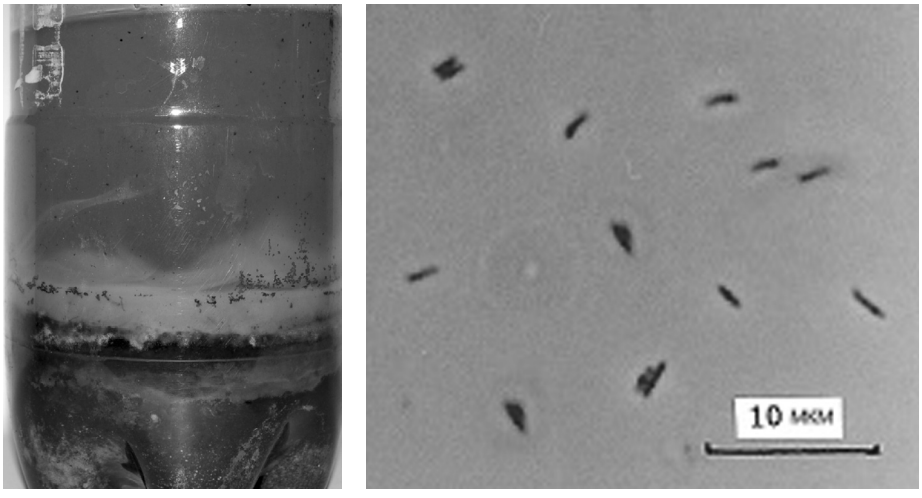
Збагачені культури були очищені шляхом багатократного пересіву на агаризоване середовище. Ідентифікацію рожевих або пурпурних колоній проводили за допомогою морфологічних і біохімічних тестів, а також за спектрами поглинання суспензії клітин і їх екстрактів. Показано, що несірчані пурпурні бактерії представлені декількома видами роду Rhodobacter. При барботуванні СО через суспензію культури дуже швидко (протягом 10–30 с) індукувалося утворення H_2 відповідно до рівняння: $CO+H_2O \rightarrow CO_2+H_2$. Реакція виявилася відносно нечутливою до присутності кисню, зі ступенем інгібування значно меншим порівняно з процесами фотосинтетичного виділення H_2 зеленими мікроводоростями.

Спираючись на морфологію клітин, колір клітинні суспензії, спектри поглинання (рис. 2), здатність клітин гідролізувати желатину і відношення культур до зростання на цитраті заліза у звітному періоді в нових зразків Rhodobacter були вилучені фракції пурпурних бактерій, збагачених *Rubrivivax gelatinosus*. Після серії штрихових пересівів фракція була очищена до гомогенної культури, що складається переважно з одного виду.

Як видно з рис. 1Б клітини очищеної культури *Rubrivivax gelatinosus* нагадують за формою злегка вигнуті палички, розміром біля 2 мікрон. На світлі в анаеробних умовах культура може використовувати різні сполуки як джерело електронів і вуглецю. Основними пігментами є бактеріохлорофіл а і каротиноїд спіріллоксантін.

Результати спектрального аналізу вихідної фракції Rhodobacter і екстракту клітин *Rubrivivax gelatinosus* надані на рис. 2.

Утворення H_2 культурою, збагаченою *R. gelatinosus*. Щоб продемонструвати, що *R. gelatinosus* може асимілювати СО в якості єдиного джерела вуглецю для фотосинтетичного росту, ми культивували клітини в присутності 20% СО (об/об). При барботуванні СО через суспензію культури, збагаченої *Rubrivivax gelatinosus*, дуже швидко (протягом 10–30 с) індукувалося утворення H_2 і відбувалося окислення СО. В темряві культура повільно зростала при додаванні СО як єдиного джерела вуглецю. При продувці азотом, ріст культури в темряві повністю припинявся. Гази постачали до суспензії клітин двічі на добу по 10 хв. Виявилося, що на світлі зростання відбувається з майже лінійною швидкістю, а для подвоєння клітин потрібно близько 10 год. Отримані дані дозволяють вважати, що СО є не лише джерелом вуглецю для *R. gelatinosus*, а енергетично забезпечує ріст клітин за рахунок окиснення СО і утворення H_2.



А *Б*

Рис. 1. А. Первинне вирощування пурпурних бактерій в колоні Виноградського. Б. Ізольовані клітини Rubrivivax gelatinosus. Світлова мікроскопія.

Чутлівість гідрогеназ пурпурових бактерій *R. gelatinosus* до інгібування киснем. Гідрогеназна активність *R. gelatinosus* виявилася відносно нечутливою до присутності кисню. За присутності 3% кисню в газовій фазі швидкість реакції майже не змінювалася, а при 5 % концентрації кисню кількість утвореного водню знижувалася в середньому на 20 %. Такий ступінь інгібування є значно меншим порівняно з процесами фотосинтетичного виділення водню зеленими мікроводоростями, які повністю блокуються вже при 2% вмісті кисню. В табл.1 наведені дані про вплив 5% кисню на швидкість утворення водню в культурах *R. gelatinosus.*

Дані показують, що активність отриманих штамів в реакції фотоіндукованого продукування водню в присутності субстратної кількості чадного газу значно відрізнялася, також як і їх стійкість до вмісту в кисню в газової суміші.

Найбільш активними виявилися штами 23, 41 і 42, а найбільш стійкими до присутності O_2 – штами 41 і 17.

Таким чином, за результатами роботи зроблено висновок, що гідрогеназа пурпурових бактерій, ізольованих з природних ґрунтів і збагачених *R. gelatinosus,* здатна каталізувати окислення з високими швидкостями чадного газу з утворенням молекулярного водню.

Стимуляція фотопродукування H_2 клітинами *C. reinhardtii* за присутності екзогенних кофакторів. Одноклітинна зелена водорість *Chlamydomonas reinhardtii* швидко зростає на простих мінеральних середовищах за рахунок фотосинтезу, має простий життєвий цикл, гаплоїдний геном у вегетативних клітинах, завдяки чому ефекти мутацій проявляються без необхідності наступних схрещувань.

Клітини *C. reinhardtii* можуть зростати у повної темряві, використовуючи в якості джерела вуглецю ацетат. Особливістю *C. reinhardtii* є невластивий для інших еукаріотичних фотосинтезуючих організмів тип анаеробного метаболізму. За умов відсутності кисню у клітинах *C. reinhardtii* індукується ферментативний метаболізм, продукуючий форміат і етанол за участю піруват-форміат- ліази (ПФЛ; ЕС 2.3.1.54), а також синтезуються дві кисень-чутливі [Fe-Fe] гідрогенази (ЕС 1.12.7.2), функціонування яких залежить від роботи фотосинтетичного електрон-транспортного ланцюга [17–20]. Завдяки активності цих гідрогеназ *C. reinhardtii* утворює водень при освітленні.

Ендогенні запаси крохмалю та інших сполук, що можуть бути використані у якості субстратів, обмежені, тому для підтримки культури *C. reinhardtii* необхідно забезпечити її екзогенним живленням. В якості субстрату темнового дихання клітини здатні використовувати ацетат. Наявність ацетату у середовищі живлення виявилася необхідною для індукції тривалого продукування водню за умов переходу до анаеробного існування. З даних рис. 3 видно, що за відсутністю ацетату клітини ні продукують водню, навіть після тривалої продувці аргоном, яка надійно видаляє кисень з суспензії. Слід відмітити, що при

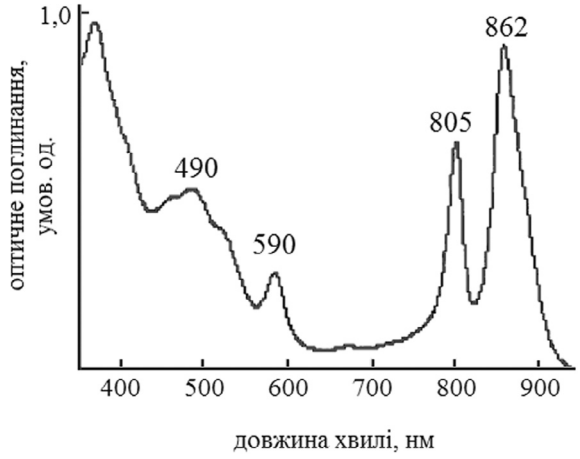


Рис.2. Спектр поглинання клітинного екстракту ізольованих фотосинтезуючих бактерій Rubrivivax gelatinosus. Вміст бактеріохлорофілу складав від 4,1 до 4,6 мкг на г сухої ваги.

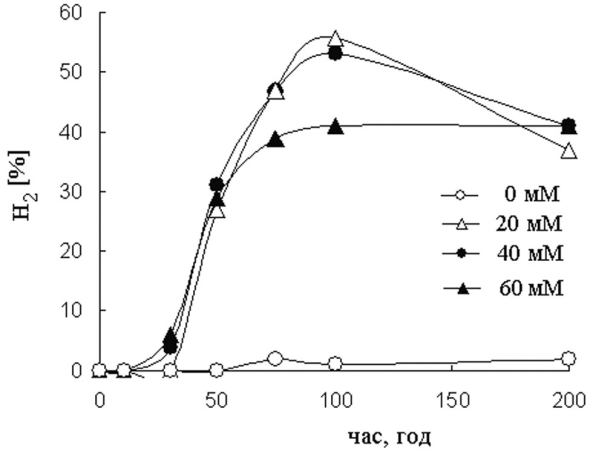


Рис. 3. Концентрація водню у газової фазі над культурами C.reinhardtii за умов відсутності сірки у культуральному середовищі без ацетату (о), в присутності 20 мМ (D), після додавання ще 20 мМ (●) або 40 мМ ацетату (▲).

Таблиця 1.

Швидкість виділення водню ізольованими штамами *R. gelatinosus*

Штами	Швидкість утворення водню, ммоль H_2/г сухої маси /хв.		
	CO (10%) + N_2	CO (20%) + N_2	5% O_2 + CO (20%) + N_2
R.gelatinosus 17	5,2 ± 0, 6	6,1 ± 0, 8	5,0 ± 0, 7
R.gelatinosus 23	7,1 ± 0, 8	9,2 ± 0, 8	5,5 ± 0, 8
R.gelatinosus 33	1,2 ± 0, 4	1,3 ± 0,3	0,9 ± 0,3
R.gelatinosus 34	5,8 ± 0, 6	6,6 ± 0,6	5,1 ± 0, 8
R.gelatinosus 35	6,4 ± 0, 6	7,4 ± 0, 8	5,2 ± 0, 8
R.gelatinosus 38	4,5 ± 0, 7	5,6 ± 0, 7	4,1 ± 0, 8
R.gelatinosus 41	7,6 ± 0, 8	8,9 ± 0, 8	6,5 ± 0, 8
R.gelatinosus 42	7,9 ± 0, 7	9,6 ± 0, 8	5,4 ± 0, 8
R.gelatinosus 44	2,4 ± 0, 4	2,5 ± 0, 3	1,2 ± 0, 3

перевищенні певного порогу концентрація ацетату перестає впливати на кінетику процесу продукування водню (рис. 3). Дані рис. 3 свідчать про те, що інкубування культур протягом 200 год. у присутності високих концентрацій ацетату не призводило до зростання виходу водню. Це дає підставу стверджувати, що ацетат ні є прямим субстратом при продукуванні водню, але грає важливу роль на стадії формування анаеробіозу.

Вплив форміату і метанолу на швидкість утворення водню. Поряд з ацетатом при анаеробному існуванні *C.reinhardtii* утворюються форміат і етанол. Можливо припустити, що ці сполуки можуть також впливати на процес утворення водню мікроводоростями. Це припущення ми перевіряли, вивчаючи початкові етапи появи і накопичення водню безпосередньо у середовищі культивування до того, як утворюється газова фаза над суспензією.

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

Видно, що як форміат, так і метанол пришвидшували продукування водню на перших етапах процесу. Метанол виявився більш ефективним стимулятором, що, можливо пов'язано з його здатністю окислювати у дихальному шляху мікроводоростей, сприяючи більш швидкому формуванню анаеробного середовища. В цьому процесі метанол окислюється до форміату, який також, як можливо бачити з даних табл.2, позитивно впливає на продукування водню. Форміат, який до певної міри є аналогом ацетату, очевидно також може виступати кофактором у відповідних реакціях анаеробного метаболізму, які, у кінцевому результаті призводять до утворення водню.

Слід відмітити, що раніше було встановлено, що додавання метанолу в невеликих кількостях призводить до значного підвищення продуктивності мікроводорості *Scenedesmus obliquus* [21]. При вивченні дії метилового спирту на ріст, пігментний склад і ефективність фотосинтетичного перетворення енергії клітинами зелених водоростей *C. reinhardtii,* проведеному на звітному етапі дослідження був знайдений діапазон оптимальної для росту водоростей діапазон концентрації метилового спирту (0,125–0,25 М), що узгоджується з даними попередніх досліджень. Максимальний приріст біомаси для *C. reinhardtii* збільшувався на 15%, концентрація клітин в камері Горяєва підвищувалась на 30%, для варіантів з додаванням метанолу в середовище культивування. Вплив на ріст мікроводоростей супроводжувався покращенням максимальної ефективності фотохімічних реакцій і збільшенням швидкості електронного транспорту в хлоропластах. Метанол викликав також підвищення концентрації хлорофілів a і b без зміни їх співвідношення для *C. reinhardtii*.

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

***Euglena gracilis* як перспективний продуцент водню.** Мікроводорість *Euglena gracilis* відноситься до царства протіст і має здатність як до фотосинтезу, так і до живлення за рахунок поглинання органічних субстратів з живильного середовища існування, що є можливим як на світлі, так і в темряві [22]. Органічним джерелом вуглецю для цього організму може бути широке різноманіття сполук, включаючи етанол, який для більшості інших мікроорганізмів є отруйним. Клітини мікроводорості *E. gracilis* метаболізують даний субстрат у відносно високих концентраціях (до 1 %) з активацією росту культури. Катаболізм етанолу у клітинах *E. gracilis* відбувається за участі алкоголь- та альдегіддегідрогеназ, розподілених між мітохондріями та цитоплазмою. Продуктами розщеплення молекули етанолу є дві молекули НАДН та ацетат, який є попередником ацетил-КоА [23,24]. Фізіологічними ефектами етанолу у темряві є активація клітинного дихання, запобігання втрати мітохондріальних ферментів при переведенні клітин *E. gracilis* на світлове культивування, інгібування світлоіндукованого синтезу хлоропластних ферментів, зокрема білків світлозбирального комплексу ФСІІ [25]. Дослідження в цьому напрямку свідчать про високу пластичність фотосинтетичного апарату *E. gracilis*, що дає змогу організму адаптуватись до різних метаболічних стратегій живлення клітин [26].

Фотосинтетичний апарат *E. gracilis* має структурні та фізіологічні особливості, що відрізняють його більшості вищих рослин та інших мікроводоростей. Хлоропласти *E. gracilis* хлорофітного типу, вкриті трьома оболонками. Тилакоїди у гранах групуються по 2–3, кількість хлорофілу *b* значно знижена по відношенню до кількості хлорофілу *a*, пігментами ксантофілового циклу є діадіноксантин та діатоксантин [25].

До останнього часу *E. gracilis* не розглядалася як організм, здатний до продукування H_2 за рахунок фотосинтезу. Однак, існують дані [27], що за певних умов *E. gracilis* здатна продукувати водень, особливо на середовищах без азоту, що містять глюкозу і ортованадат натрію. Вивчаючи вплив етанолу на стан фотосинтетичного апарату клітин *E. gracilis*, що ростуть на світлі, ми встанови-

Таблиця 2.

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

Час, год	Без добавок	Вміст водню, мМ							
		Форміат, вміст				Метанол, вміст			
		0,1 %	0,2%	0,5%	1%	0,1 %	0,2%	0,5%	1%
2	–	–	–	–	–	–	–	1,0	–
4	–	–	–	1,3	1,1	–	1,5	2,4	1,8
6	1, 2	1,5	1,9	2,2	2,3	1,4	2,3	4,5	3,2
8	2,5	2,8	3,1	4,6	5,4	3,7	4,3	6,3	5,1
12	3,6	3,8	4,5	6,1	7,0	5,2	6,4	9,2	5,6

ли, що через значне стимулювання дихання в клітинах *E. gracilis* за присутності цього субстрату різко, майже до нуля, знижується вміст кисню.

В умовах аноксії процеси перетворення енергії в клітинах факультативно анаеробної культури *E. gracilis* мають ряд фундаментальних відмінностей від реакцій фотосинтетичної енерготрансформації в ціанобактеріях і одноклітинних зелених водоростях [23]. В першу чергу це пов'язано з особливостями її мітохондрій, що займають проміжне положення між мітохондріями аеробних і анаеробних організмів і гідрогеносомами, – органелами анаеробних протистів, що продукують H_2. У анаеробних умовах мітохондрії E. gracilis містять піруват:фередоксин оксидоредуктазу (ПФО) – фермент, характерний для гідрогеносом і анаеробних мітохондрій, а також піруват дегідрогеназу і убихінон, що характерні для аеробних мітохондрій. За анаеробних умов продукти декарбоксилювання пірувату накопичуються в цитозолі у формі воску [25], який асимілюється при переході на киснево дихання. Очевидно, що механізм фотосинтетичного утворення водню клітинами *E. gracilis* принципово відрізняється від добре вивчених процесів анаеробного світлозалежного виділення водню ціанобактеріями і зеленими одноклітинними водоростями.

Природний оксигенний фотосинтез вищих рослин або мікроводоростей здійснюється у внутрішніх мембранах хлоропластів, які містять чотири великих білкових комплекси: фотосистему II (ФСII), фотосистему I (ФСI), b6f-цитохромний комплекс і H+-АТФ-азу [4]. Завдяки узгодженої роботі цих надмолекулярних білкових ансамблів, занурених у ліпідний матрікс мембрани, енергія світла перетворюється у механічну енергію обертання білкових субодиниць, в енергію трансмембранного потенціалу іонів водню і хімічну енергію АТФ і НАДФН. Ці макроергісні сполуки використовуються для енергетичного забезпечення метаболічних процесів у клітині.

Значно менш вивчені процеси, які відбуваються при переходах клітин *E. gra*cilis до аноксії. Разом з цим відомо, що цей організм є дуже толерантним до дефіциту кисню і деякі риси його метаболізму є характерними для типового анаеробу. Метою роботи було визначення умов, білкових та інших компонентів, які беруть участь в утворенні водню E. gracilis.

Стимуляція дихання як передумова формування анаеробного стану *E. gracilis.* Стаціонарні рівні утворення H_2 визначаються кількома взаємопов'язаними факторами, включаючи рівновагу між швидкостями інактивації гідрогенази і її ресинтезу, потужності потоку електронів від органічних донорів в реакцій гліколізу, конкуренції альтернативних реакцій окиснення фередоксину іншими ендогенними акцепторами електронів, циклічного переносу електронів навколо ФС1. Перенесення електронів від органічних субстратів контролює редокс-стан пулу пластохинона і всього електрон-транспортного ланцюга між ФСII та ФС1, а отже, модулює і активність окислення води за механізмом зворотного зв'язку

Відомо, що в клітинах *E. gracilis* редокс-стан пулу пластохинона і всього електрон-транспортного ланцюга залежіть від відновних еквівалентів, що поступають з дихального ланцюгу. Тому активація дихання прямо впливає на стан фотосинтетичних процесів у клітині. З метою вибору субстратів, які сприяють більш активному поглинанню кисню і утворення відновного стану пластохінону була вивчена дія деяких органічних речовин на швидкість клітинного дихання *E. gracilis.*

Дані табл. 3 показують, що при екзогенному додаванні органічних субстратів швидкість клітинного дихання зростає порівняно з контрольним, автотрофним варіантом. В роботі були використані етиловий і метиловий спирти, а також глютамінова кислота, які позитивно впливають на ріст культури.

Таблиця 3.

Стимуляція дихання клітин *E. gracilis* за умов міксотрофного культивування

	Швидкість поглинання кисню, мкмоль O_2/млн. клітин год
контроль	0,34 ± 0,04
+ 20 мМ глутамат	0,42 ± 0,04
+ 100 мМ етанол	0,86 ± 0,08
+ 100 мМ метанол	0,49 ±0,05
+ глутамат, етанол	1,02 ± 0,11

Дихання достовірно стимулюється етанолом. Метанол і глутамат суттєво не впливали на рівень дихання клітин *E. gracilis*. Найбільша стимуляція дихання, майже в 3 рази порівняно з контролем, спостерігалась у клітин, інкубованих з етанолом, а його поєднання з глутаматом викликало додаткову стимуляцію на 20%. Отримані результати дозволили прийти до висновку, що додавання етанолу або етанолу з глутаматом сприяє утворенню в культурі анаеробного стану, якій є необхідним для активації ендогенної гідрогенази.

Вплив мікроелементів на ріст і гідрогеназну активність *клітин E. gracilis.* В попередніх дослідженнях [27] було встановлено, що продукування водню клітинами *E. gracilis* індукується за умов присутності в середовищі мірокількостей ортованадату натрію. Цей мікроелемент входить до складу деяких типів гідрогеназ, тому може бути необхідним для їх біосинтезу. Для визначення ролі ванадату, а також, молібдату та іонів нікелю – інших мікроелементів, які містяться в певних типах гідрогеназ, вивчався їх вплив на ріст і гідрогеназну активність клітин *E. gracilis*. Дані показали, що всі вивчені кофактори в концентрації 10^{-8} М слабко стимулювали ріст культури мікроводоростей. В більших концентраціях ці сполуки пригнічували ріст культури (не показано).

Разом з цим вдалося встановити, що гідрогеназна активність клітин *E. gracilis,* вирощених при додаванні в середовище культивування 10^{-8} М $NiCl_2$, зростала на 40%. Це дозволяє припускати, що за цих умов посилюється формування Ni-залежного ензиму, який бере участь в утворення водню клітинами *E. gracilis.*

Висновки

З природних джерел було вилучено і очищено 8 штамів Rubrivivax gelatinosus, здатних до продукування водню. При барботуванні CO через суспензію культури,

збагачену *Rubrivivax gelatinosus*, дуже швидко (протягом 10–30 с) індукувалося утворення H_2 і відбувалося окислення СО. Водень утворювався відповідно до рівняння: $CO+H_2O \rightarrow CO_2+H2$. Реакція світло залежного утворення водню за рахунок окиснення окису вуглецю виявилася відносно нечутливою до присутності кисню. Так, за присутності 5% кисню в газовій фазі кількість утвореного водню знижувалася на 20 %. Такий ступінь інгібування є значно меншим порівняно з процесами фотосинтетичного виділення водню зеленими мікроводоростями, які повністю блокуються вже при 2% вмісті кисню.

Додавання продуктів анаеробного метаболізму за піруват-форміат ліазним шляхом (ацетату, форміату і етанолу) стимулює продукування водню культурами *Clamydomonas reinhardtii* за умов недостатності сірки. Дуже ефективним стимулятором фотовиділення водню виявився метанол, який швидко поглинається клітинами водорості, позитивно впливає на її ріст і перетворюється на форміат. Додавання метанолу у концентрації 0,5 % призводить до 3-кратного, а 0,5 % форміату – більш ніж 2-кратного збільшення швидкості накопичення розчиненого водню за перші 50 годин культивування.

Показано, що за присутності екзогенних джерел вуглецю (глюкоза, метанол, етанол) в клітинах *Euglena gracilis* активується хлоропластне дихання. Найбільш значне стимулювання хлородихання (зростання в 3 раза порівняно з контролем) спостерігалося при додаванні 1% етанолу. 4. Активація хлородихання призводила до зниження вмісту кисня в культурі до нуля і індукції за цих умов процесу світлозалежного утворення H_2.

Мікрокількості ванадату, молібдату і нікелю незначно стимулюють ріст культури *E. gracilis*, а в присутності 10^{-8} М $NiCl_2$ зростала її гідрогеназна активність.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

*1.Vignais P., Billoud B. Occurrence, classification, and biological function of hydrogenases: an overview // Chem. Rev. – 2007. – **107.** – P. 4206–4272.*

*2. Markov S. A., Eivazova E. R., Greenwood J. Photostimulation of H2 production in the green alga Chlamydomonas reinhardtii upon photoinhibition of its O2-evolving system // Int. J. Hydrogen Energy. – 2006. – **31**, N 10. – P. 1314-1317.*

*3.Zolotareva E.K., Shnyukova E.I., Podorvanov V.V. Microalgae as Hydrogen Producers // International Journal on Algae. – 2010. – **12**, No. 3. – P. 199-220.*

*4. Lee H.-S., Vermaas W. F.J., Rittmann B.E. Biological hydrogen production: prospects and challenges. Review Article // Trends Biotechnol. – 2010. – **28**, № 5. – P. 262-271.*

*5.Melis A., Happe T. Hydrogen production. Green algae as a source of energy // Plant Physiol. – 2001. – **127**, No.3.– P. 740–748.*

*6. Melis A., Zhang L., Forestier M., Ghirardi M.L., Seibert M. Sustained Photobiological Hydrogen Gas Production upon Reversible Inactivation of Oxygen Evolution in the Green Alga Chlamydomonas reinhardtii // Plant Physiol.- 2000. –**122**.– P.127–135.*

*7.Davies J.P., Yildiz F.H. and Grossman A.R. Sac1, a putative regulator that is critical for survival of Chlamydomonas reinhardtii during sulfur deprivation. // EMBO J. – 1996. – **15**. – P. 2150–2159.*

*8. Lindberg P., Melis A. The chloroplast sulfate transport system in the green alga Chlamydomonas reinhardtii Planta. – 2008. – **228**, No. 6. – P. 951-961.*

*9. Mitra M. and Melis A. Optical properties of microalgae for enhanced biofuels production // OPTICS EXPRESS. – 2008. – **16**, No.26. – P. 21807-21820*

*10. Kruse O., Rupprecht J. et al. Improved Photobiological H_2 Production in Engineered Green Algal Cells // J. Biol. Chem. – 2005. – **280**, No.40. – P. 34170–34177.*

*11.Demirbas A. Potential applications of renewable energy sources, biomass combustion problems in boiler power systems and combustion related environmental issues // Prog Energ Combust Sci. -2005. – **31.** – P. 171–192.*

*12. Obernberger I., Biedermann F., Widmann W., Riedl R. Concentrations of inorganic elements in biomass fuels and recovery in the different ash fractions // Biomass Bioenerg. -1997. – **12**. – P. 211–224.*

*13. Levin D.B., Pitt L., Love M. Biohydrogen production: prospects and limitations to practical application // Int. J. Hydrogen Energy. – 2004. – **29**.- P. 173–185.*

*14.Kumar K., Roy S., Das D. Continuous mode of carbon dioxide sequestration by C. sorokiniana and subsequent use of its biomass for hydrogen production by E. cloacae IIT-BT 08 // Int. J. Hydrogen Energ. – 2004. – **29**, No.2.- P. 173–185.*

*15. Lee H.-S., Vermaas W. F.J., Rittmann B.E. Biological hydrogen production: prospects and challenges. Review Article // Trends Biotechnol. – 2010. – **28**, No. 5. – P. 262–271.*

16. Basak N., Jana A.K., Das D., Saikia D. Photofermentative molecular hydrogen production by purple non sulfur (PNS) bacteria in various modes: The present progress an future perspective // Int. J. Hydrogen Energy. – 2014. http://dx.doi.org/ 10.1016/j.ijhydene. 2014.02.093

*17.Happe T., Hemschemeier A., Winkler M., Kaminski A. Hydrogenases in green algae: do they save the algae's life and solve our energy problems? // Trends Plant Sci. – 2002. – **7**, № 6. – P. 240–250.*

*18. Harris E.H. Chlamydomonas as a model organism // Annu Rev. Plant Physiol. Plant Mol. Biol. -2001. – **52**. – P. 363-406.*

*19. Hemschemeier A, Fouchard S, Cournac L, Peltier G, Happe T. Hydrogen production by Chlamydomonas reinhardtii: an elaborate interplay of electron sources and sinks // Planta. – 2008. – **227**, №3. – P. 397-407.*

*20. Hemschemeier A., Jacobs J., Happe T. Biochemical and Physiological Characterization of the Pyruvate Formate-Lyase Pfl1 of Chlamydomonas reinhardtii, a Typically Bacterial Enzyme in a Eukaryotic Alga // Eukaryot. Cell. – 2008–**7**, No.3. – P. 518–526.*

*21. Theodoridou A., Dornemann D. and Kotzabasis K. Light-dependent induction of strongly increased microalgal growth by methanol // Biochim. Biophys. Acta. – 2002. – **1573**. – P.189– 198.*

22.Cook J. The cultivation and growth of Euglena. In The Biology of Euglena. – 1968 vol. 1 (ed.D. E. Buetow), P. 243-314. New York, London: Academic Press).

*23. Ono K., Kawanaka Y., Izumi Y., Inui H., Miyatake K., Kitaoka S., Nakano Y. Mitochondrial alcohol dehydrogenase from ethanol-grown Euglena gracilis // J. Biochem. – 1995. – Vol. **117**. – P.1178–1182.*

*24. Yaval-Sanchez B., Jasso-Chavez., Lira-Silva E., Moreno-Sanchez R., Rodriguez-Zavala J. Novel mitochondrial alcohol metabolizing enzymes of Euglena gracilis // J. Bioenerg Biomembr. – 2011. – **43**. – P. 519–530.*

*25.Garlaschi F., Garlaschi A., Lombardi A., Forti G. Effect of ethanol on the metabolism of Euglena gracilis // Plant Science letters. – 1974. –**2**. – P. 29–39.*

*26.Rikin A., Schwartzbach S. Regulation by light and ethanol of the synthesis of the light-harvesting chlorophyll a/b-binding protein of photosystem II in Euglena // Planta. – 1989. – **178**. – P. 76–83.*

27. Мельников С. С., Мананкина Е. Е., Самович Т. В., Коляго В. М., Шалыго Н. В. Выделение водорода поликультурами микроорганизмов // Весці Нац. Акад. навук Беларусі. Сер. біял. Навук. – 2007. – No.2. – С. 75–82.

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ ОТРИМАННЯ ВОДНЮ З УКРАЇНСЬКИХ ЕНЕРГЕТИЧНИХ КАМ'ЯНИХ ТА БУРИХ ВИДІВ ВУГІЛЛЯ

За даними корпорації British Petroleum в кінці 2014 року підтверджені світові запаси вугілля становили 892 млрд. т, з них в Україні – 33,9 млрд. т. (антрацит та пісне вугілля – 16,8 %; бітумінозне вугілля – 28,3 %, суббітумінозне та буре вугілля – 54,9 %). В 2014 році середня ціна вугілля в Європі становила 75,38 дол. США/т. З урахуванням середньої вартості природного газу в Європі на кінець 2014 р – 320 дол. США/1 тис. м^3, вартість вугілля в перерахунку на теплоту згоряння умовного палива в 2,9 рази менша ніж вартість природного газу [1].

Видобуток вугілля в Україні в 2014 р. становив 65 млн. т [2]. В 2014 році на вугільних теплових електростанціях (ТЕС) вироблено більше 30 % всієї електроенергії в Україні. У зв'язку з низькою ціною вугілля (в порівнянні з природним газом), підтвердженими запасами вугілля (яких вистачить за рівня видобутку 2013 р. на 337 років) та необхідністю роботи вугільних енергоблоків в маневровому режимі роботи (для убезпечення існування енергетичної системи України), вугілля було і буде основним стратегічним енергоносієм в Україні на найближчу перспективу.

Під час проведення економічних реформ в Україні буде зростати роль впровадження технологій водневої енергетики у вугільну промисловість, у зв'язку з необхідністю підвищення ККД вугільних енерготехнологій та зниження шкідливих викидів і парникових газів у навколишнє середовище. Конверсія вугілля з використанням парового, парокисневого та пароповітряного дуття для одержання збагаченого воднем газу та чистого водню неможлива без використання та впровадження нових систем очищення від шкідливих сполук. У промислово-розвинених країнах світу приймаються і готуються до використання нові законодавчі акти для зниження викидів CO_2 у навколишнє середовище. Зниження викидів CO_2 на вугільних теплових електростанціях досягається як результат підвищення якості палива, збільшення ефективності та застосування нових систем очищення від шкідливих сполук та видалення CO_2. Основний вплив на вихід вуглекислого газу в перерахунку на кВт·год виробленої енергії здійснює вміст водню у вихідному паливі. Збільшити хімічний ККД конверсії твердого палива у водень до 60–70 % можна шляхом використання новітніх технологій алотермічної газифікації з використанням тепла екзотермічних реакцій вуглекислого газу з вапном, оксидами металів та ін. На основі проведеного аналізу вугільних енерготехнологій з новими системами видалення золи, сполук сірки, азоту та CO_2 встановлено, що найбільша ефективність вугільних ТЕС з видаленням CO_2 може бути досягнута на парогазових установках (ПГУ) з виробництвом водню. Використання ПГУ з паливними елементами на вугільних ТЕС дозволить збільшити ефективність перетворення енергії вугілля в електричну енергію до 50–60 % та знизити викиди CO_2 у навколишнє середовище на 30–50 % [3, 4].

Аналіз результатів досліджень в області одержання водню з твердих видів палива показав, що в світі за останні два роки збільшилась кількість робіт з оцінювання новітніх водневих технологій для використання в енергетиці, нафтохімії та металургії [5–7]. За кордоном значна увага приділяється дослідженням процесів парової конверсії вугілля, біомаси, смоли та рідинних продуктів у водень з використанням нових каталізаторів та поглиначів вуглекислого газу [8–13]. Водень находить все більше застосування для гідрогазифікації, одержання рідинних продуктів та очищення твердих палив від сполук сірки [14–16]. Розробляються та експериментально перевіряються твердооксидні паливні елементи з прямою конверсією вугілля та паливні елементи з розплавленим карбонатним електролітом для видалення CO2 з димових газів [17–18].

Під час створення нових інтелектуальних мереж постачання електрики (smart grid) з вугільних ТЕС [19] роль водневих технологій буде зростати в зв'язку з необхідністю видалення вуглецю в нових комбінованих процесах виробництва електричної енергії, водню та полімерних матеріалів (як традиційних, так і нових – новомерів). Вуглекислий газ та водень в цих процесах розглядаються як вихідні матеріали для одержання синтетичних органічних сполук.

В Інституті вугільних енерготехнологій НАН України (ІВЕ НАНУ) проведено комплекс науково-дослідних робіт з конверсії бурого та кам'яного видів вугілля, кінцевою метою яких було одержання газу з підвищеним вмістом водню. Для вирішення цього завдання в ІВЕ НАНУ використано експериментальну установку карбонізації твердого палива [20] та стенд для дослідження паливних елементів [21]. У зв'язку з нестачею на ТЕС України вугілля з низьким вмістом летучих проведено дослідження процесу карбонізації вугілля низького (буре вугілля) та середнього (кам'яне вугілля) ступеня метаморфізму для одержання вугілля з низьким вмістом летучих. Газоподібні продукти карбонізації використано для отримання газу з високим вмістом водню. Проведено вуглезбагачення кам'яного та бурого видів українського вугілля. Визначено вплив вмісту золи в бурому й кам'яному вугіллі та дода-

вання вапна, залізного й нікелевого каталізаторів на швидкість реагування фіксованого вуглецю з водяною парою та склад одержаного газу. Розроблено дві принципові схеми конверсії українського бурого вугілля в синтез-газ з високим вмістом водню, проведено розрахунки та створено основні вузли нового блочного газифікатора твердого палива для виробництва збагаченого воднем газу, який заплановано використати для виробництва водню, електроенергії (з використанням двигуна внутрішнього згоряння і батареї паливних елементів) та рідкого моторного палива.

1. Конверсія летучих бурого та кам'яного видів вугілля для одержання газу з високим вмістом водню. Збільшення виходу водню завдяки використанню каталізаторів конверсії летучих сполук

Дослідження з конверсії вугілля на установці карбонізації виконувались наступним чином. Вугілля нагрівалось в інертному газовому середовищі впродовж 30 хв. до 500 °С, витримувалось за температури 500 °С впродовж 30 хв. Зразок одержаного напівкоксу охолоджувався, зважувався, проводився аналіз одержаного напівкоксу. Вихід сухого напівкоксу з частинок сухого низькозольного бурого вугілля Кіровоградської області розміром 0,69–1,0 мм (вміст золи та летучих у перерахунку на суху масу: A^d = 7,3 %, V^d = 52,7 %) становив 59,3 % (A^d = 12,3 %, V^d = 20,3 %). Вплив виходу летучих на темп нагрівання зразку розпочинався з 259 °С.

Вихід сухого напівкоксу з частинок сухого бурого вугілля Житомирської області розміром 0,69–1,0 мм (A^d = =32,5 %, V^d=40,9 %) становив 77,2 % (A^d=42,1 %, V^d=23,4 %). Вплив виходу летучих на темп нагрівання зразку розпочинався з 253 °С. Склад сухого газу під час конверсії бурого вугілля Житомирської області, об. %: H_2=36,2–52,8, CO=10,6–12,9, CH_4=13,0–14,6, CO_2=20,0–40,2. В результаті карбонізації бурого вугілля Житомирської області отримувався газ з нижчою теплотою згоряння від 9,9 до 12,5 МДж/нм^3 [22].

В табл. 1 показано склад та вихід газу, одержаного під час конверсії бурого вугілля Кіровоградської області України (КО) на установці карбонізації без використання та з використанням промислового залізохромного каталізатора СТК-1-5 [23] та наноструктурованого каталізатора Індійського інституту нафти [20].

В порівнянні з режимом роботи карбонізатора без каталізаторів завдяки використанню корунду, Fe-Cr-каталізатора та корунду, Ni-каталізатора та корунду без додаткового використання водяної пари збільшено вміст водню в отриманому сухому газі в 2,0, 3,4 та 9,3 рази відповідно [24].

Дослідження з карбонізації бурого вугілля Житомирської області та кам'яного вугілля Львівсько-Волинського (ЛВ) вугільного родовища (A^d = 41,9 %, V^d=22,7 %) також проводилися на установці для досліджень паливних елементів за темпу нагрівання 12 °С/хв. Буре вугілля підігрівалось до температури 650 °С та витримувалось за температури 650–680 °С впродовж 30 хв., після чого охолоджувалось до 120 °С. Після карбонізації вихід коксу (V^d = 5,4 %, A^d=52,0 %) з бурого вугілля становив 62,5 %, смоли – 11,4 %, газу – 16,8 %, води – 9,3 %. Кам'яне вугілля підігрівалось до температури 750 °С, витримувалось за температур 750–770 °С впродовж 30 хв. та охолоджувалось до 120 °С. Після карбонізації вихід коксу (V^d = 3,0 %, A^d=52,6 %) з кам'яного вугілля становив 79,7 %, смоли – 5,9 %, газу – 9,3 %, води розкладання – 5,1 % [22].

В результаті парової конверсії летучих ЛВ кам'яного вугілля (25 г вугілля, витрата пари – 50 г/год) на установці для досліджень паливних елементів за температур від 450 до 690 °С отримувався сухий газ з вмістом водню від 18 до 67 об. %. Продукти парової конверсії починали виходити з реактора за температури шару вугілля 325 °С. Вихід коксу становив 75 %.

В результаті парової конверсії летучих бурого вугілля Житомирської області (30 г вугілля, витрата пари 40 г/год) за температур від 350 до 550 °С одержувався сухий газ з вмістом водню від 31 до 62 об. %. Горючий газ починав виходити за температури 324 °С [26]. Вихід коксу становив 60,8 %.

Для аналізу процесів взаємодії продуктів газифікації твердих палив (з підвищеним вмістом смол) з водяною парою створено та перевірено нову методику. Методика перевірялась на комерційному газифікаторі ВАТ "Наша енергія". Частка органічної маси твердого палива конвертувалась безпосередньо у повітряному газифікаторі зворотного типу, а неконвертовані продукти повітряної газифікації використовувались для конверсії у високотемпературному реакторі парового риформінгу [27–30]. Загальна формула процесу двостадійної конверсії палива (повітряної газифікації та парового риформінгу) записувалась у вигляді:

$$C_{(a+b+d)}O_{(a+2b-2\cdot 21/79\cdot n)}H_{(2\cdot c+4\cdot d)} + \\ + C_{(z\cdot(a1+b1+d1)-(a+b+d)} \\ O_{(z\cdot(a1+2\cdot b1-2\cdot 21/79n1)-m-(a+2b-2\cdot 21/79\cdot n))}H_{((z\cdot(2\cdot c1+4\cdot d1)-2m-(2\cdot c+4\cdot d))} \quad (1)$$

де a, b, c, d, n – вміст CO, CO_2, H_2, CH_4 і N_2 в отриманому сухому паливному газі до парового риформінгу, об. %; a_1, b_1, c_1, d_1, n_1 – вміст CO, CO_2, H_2, CH_4 і N_2 в отриманому

Таблиця 1.

Склад та вихід всього сухого газу, одержаного під час конверсії бурого вугілля Кіровоградської області України на установці карбонізації твердого палива

Зразок	H_2	CO	CO_2	CH_4	Вихід газу
	об. %				мл/г вугілля
3 г бурого вугілля	5,68	14,11	74,42	5,79	38
1 г бурого вугілля та 1,2 г корунду	11,49	13,28	61,11	14,13	116
1 г бурого вугілля, 1 г корунду та 1 г катализатора СТК-1-5	19,57	9,55	60,12	10,76	142
1 г бурого вугілля, 0,3 г корунду, 0,7 г Ni-каталізатора	52,89	5,46	36,81	4,84	168

сухому паливного газу після парового риформінгу, об. %; m – кількість водяної пари, що прореагувала; $z=n/n_1$.

На лівій стороні формули – співвідношення компонентів, що реагують: органічного матеріалу (який прореагував в газифікаторі та паровому риформері), повітря і водяної пари. Співвідношення компонентів паливного газу після парового риформінгу знаходяться у правій частині формули. Як показали результати аналізу проведених досліджень, завдяки додатковій високотемпературній парової конверсії продуктів повітряної газифікації збільшено вихід водню з паливним газом в 1,5–2,1 рази та отримано паливний газ з таким же вмістом водню, що й в синтез-газі після парокисневої газифікації твердого палива. Збагачений воднем паливний газ може бути використано для отримання чистого водню, а також газових сумішей з різним мольним співвідношенням компонент H_2/CO для виробництва органічних сполук. За результатами використання нової методики розрахунків комбінованого процесу конверсії твердого палива одержано акт впровадження [31].

2. Парова газифікація коксів бурого та кам'яного видів українського вугілля

З метою збільшення реакційної здатності українського ЛВ кам'яного вугілля та бурого вугілля Кіровоградської області (КО) виконано роботу з їх збагачення та активування водяною парою [25, 26].

В результаті розшарування частинок ЛВ кам'яного вугілля (розміром 0,4–1,0 мм із вмістом золи та летучих у сухій масі: A^d = 33,1 %, V^d = 27,9 %) у водному розчині хлориду цинку отримано два продукти: низькозольне (A^d= 5,1 %) та високозольне вугілля (A^d = 56,4 %). В результаті розшарування частинок вихідного бурого вугілля КО (розміром 0,4–1,0 мм із вмістом золи та летучих у сухій масі: A^d = 31,44 %, V^d = 41,77 %) в чотирихлористому вуглеці отримано два продукти: низькозольне вугілля (A^d = =9,81 %, V^d = 52,26 %) і високозольне вугілля (A^d = 65,62 %, V^d = 21,44%).

Отримані зразки кам'яного (25 г) та бурого (30 г) видів вугілля з різною зольністю проходили стадію попередньої парової конверсії з метою отримання газу з підвищеним вмістом водню та одержання високореакційних коксів.

Під час парової газифікації одержаних коксів ЛВ кам'яного вугілля за температур від 810 до 930 °С та витрати водяної пари до 150 г/год отримувався синтез-газ з вмістом водню до 58 об. %; коксів бурого вугілля КО за температур від 720 до 850 °С та витрати водяної пари 40–70 г/год отримувався синтез-газ з вмістом водню до 62 об. %. Визначено вплив зниження вмісту золи на збільшення реакційної здатності отриманих коксів ЛВ кам'яного та бурого вугілля. На рис. 1 показано вплив вмісту золи на швидкість реагування фіксованого вуглецю ЛВ кам'яного вугілля з водяною парою. За однакових температур парової газифікації зменшення вмісту золи ЛВ кам'яного вугілля з 56,4 до 33,1 % призводило до збільшення швидкості реагування фіксованого вуглецю на 23,3 %, а зменшення вмісту золи з 56,4 до 5,1 – до збільшення швидкості реагування фіксованого вуглецю на 63,5 %.

На рис. 2 показано вплив вмісту золи на швидкість реагування фіксованого вуглецю бурого вугілля КО з водяною парою. За однакових температур парової газифікації зменшення вмісту золи у бурому вугіллі з 65,6 до 31,4 % призводило до збільшення швидкості реагування фіксованого вуглецю з водяною парою на 39,8 %, а зменшення вмісту золи з 65,6 до 9,8 % – до збільшення швидкості реагування фіксованого вуглецю на 70,7 %.

За температури 810 °С швидкість реагування фіксованого вуглецю бурого вугілля КО (A^d = 31,4 %) була вище на 94,9 % швидкості реагування фіксованого вуглецю ЛВ кам'яного вугілля (A^d = 33,1 %). Під час парової газифікації за температури 850 °С швидкість реагування фіксованого вуглецю бурого вугілля КО була на 63,0 % вище швидкості реагування фіксованого вуглецю ЛВ кам'яного вугілля.

За результатами аналізу одержаних даних встановлено, що за зольності бурого КО та ЛВ кам'яного видів вугілля менше 35 % немає необхідності проводити їх збагачення до парової газифікації. Для нівелювання ефекту впливу збільшення зольності на зменшення швидкості процесу газифікації достатньо збільшити температуру газифікації на 30–60 °С.

Завдяки додаванню вапна (CaO/C=2 г/г) та наноструктурованого залізного каталізатора (Fe_3O_4/C=0,05 г/г) до коксу ЛВ кам'яного вугілля збільшувалась швидкість реа-

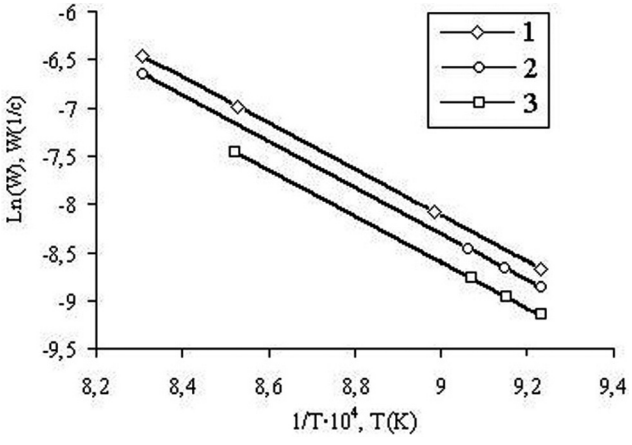


Рис. 1. Залежності швидкості реагування фіксованого вуглецю кам'яного вугілля від температури шару вугілля з різним вмістом золи: 1 – A^d = 5,1 %, 2 – A^d = 33,1 %, 3 – A^d = 56,4 %

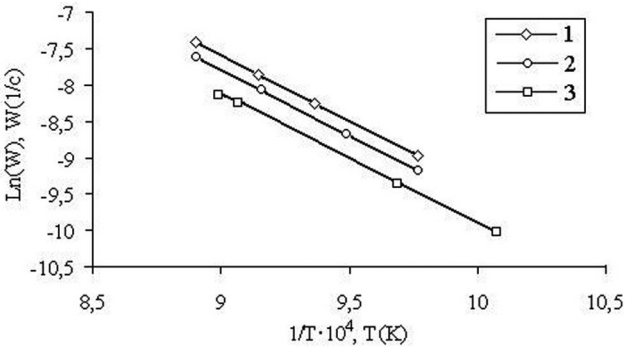


Рис. 2. Залежності швидкості реагування фіксованого вуглецю з водяною парою від температури для бурого вугілля з вмістом золи: 1 – A^d = 9,8 %, 2 – A^d = 31,4 %, 3- A^d = 65,6 %

гування вуглецю з водяною парою в 1,5 рази (за температур парової газифікації 720–770 °С) (рис. 3). Склад всього одержаного газу з використанням коксу кам'яного вугілля, об. %: H_2=61,9, CO=22,3, CO_2=14,1, CH4=1,7. Завдяки додаванню кальцинованого доломіту ((CaO-MgO)/C=3,81 г/г) та наноструктурованого Ni-каталізатора (NiO/C=0,16 г/г) до коксу бурого вугілля КО вдалося збільшити швидкість реагування вуглецю з водяною парою в 1,7 рази (за температур парової газифікації 680–720 °С) (рис. 3). Склад всього одержаного газу, об. %: H_2=65,1, CO=21,2, CO_2=12,3, CH_4=1,4.

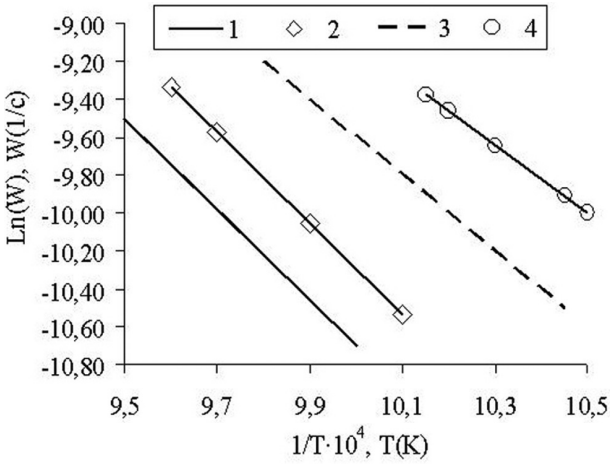


Рис. 3. Залежності швидкості реагування фіксованого вуглецю з водяною парою від температури шару: 1 – коксу кам'яного вугілля; 2 – коксу кам'яного вугілля, вапна та Fe-каталізатора; 3 – коксу бурого вугілля; 4 – коксу бурого вугілля, кальцинованого доломіту та Ni-каталізатора.

В результаті проведених досліджень встановлено, що для парової газифікації бурого вугілля КО зольністю від 9 до 31 % з поглинанням CO_2 необхідні: температура від 650 до 800 °С та використання для поглинання CO_2 сорбенту на основі кальцинованого доломіту. Для парової газифікації ЛВ кам'яного вугілля зольністю від 5 до 33 % з поглинанням CO_2 необхідні: температура від 750 до 850 °С та використання для видалення CO_2 поглинача на основі вапна [26, 32].

3. Нові принципові схеми енергетичних установок з одержанням водню з вугілля

На основі аналізу проведених експериментальних даних розроблено дві принципові схеми вугільних парогазових енергетичних установок з внутрішньоцикловою газифікацією вугілля: з видаленням CO_2 на захоронення в пласти землі; з використанням CO_2 для виробництва етилен карбонату. Під час розрахунків цієї схеми ПГУ було задіяне програмне забезпечення "PCFB Gasification" та "PCFB Combustion" [33–36].

В гібридній парогазовій установці (рис. 4) на паливних елементах (ПЕ) передбачено використання вугілля та джерела відновлювальної енергії [37–39]. Пристрій електрохімічного розкладення водяної пари виробляє водень та кисень завдяки використанню відновлювального джерела енергії (повітря чи сонця). Водень надходить в електрохімічний генератор на полімерних ПЕ, а кисень змішуєть-

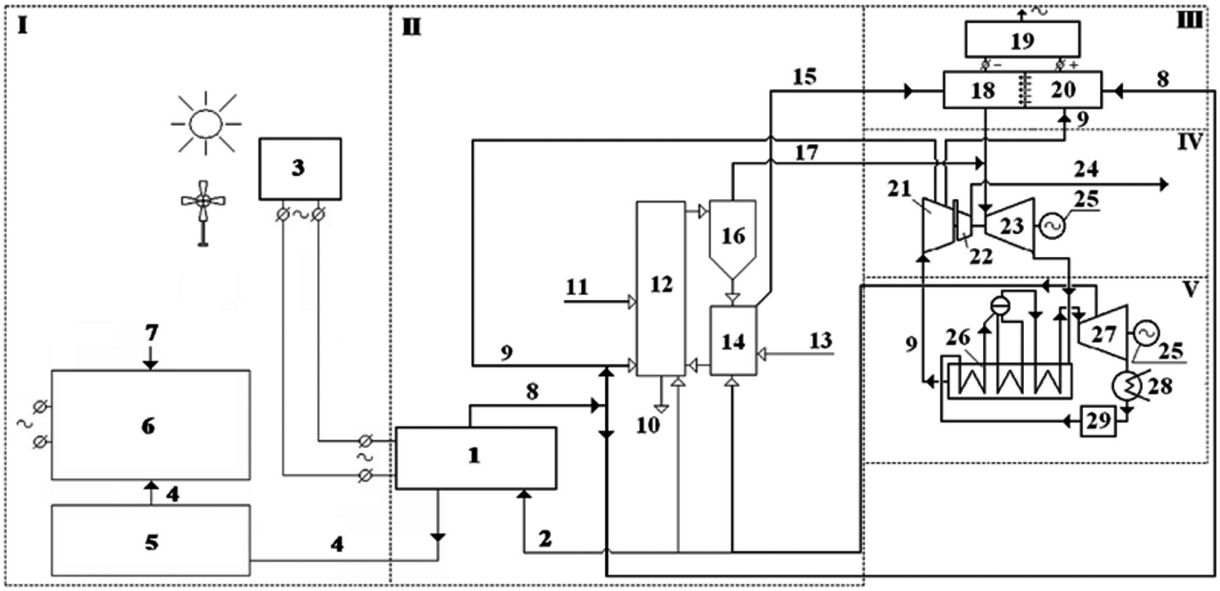


Рис. 4. Принципова схема парогазової установки з паровою газифікацією вугілля, спалюванням коксу в ЦКШТ на вуглекислотно-кисневому дутті та перетворенням енергії в паливних елементах: I- енергоустановка на полімерних ПЕ; II – системи спалювання та газифікації вугілля, III – електрохімічний генератор на твердооксидних ПЕ, IV –газотурбінна установка, V –паротурбінна установка; 1 – установка розкладання водяної пари, 2 – водяна пара, 3 – відновлюване джерело електричної енергії, 4 – водень, 5 –металогідридний накопичувач водню, 6 – електрохімічний генератор на полімерних ПЕ, 7 – повітря, 8 – кисень, 9 – вуглекислий газ; 10 – тверді продукти спалювання; 11 – вапняк, 12 – топка ЦКШТ, 13 – вугілля, 14 – газифікатор, 15 – газоподібні продукти газифікації, 16 – сепаратор, 17 – газоподібні продукти спалювання, 18 – анод, 19 – інвертор, 20 – катод, 21 – компресор, 22 – насос, Ї23 – газова турбіна, 24 – зріджений CO2, 25 – електрогенератор, 26 – котел-утилізатор, 27 – парова турбіна, 28 – конденсатор, 29 – система регенерації

ся з вуглекислим газом та використовується для спалювання коксу в топці циркулюючого киплячого шару під тиском (ЦКШТ). В топці ЦКШТ відбувається кальцинування вапняку. На виході з топки вуглекислий газ відділяється в сепараторі від циркулюючого матеріалу (коксозольного залишку та вапна). Циркулюючий матеріал надходить в газифікатор киплячого шару (КШ), в який подається вугілля та водяна пара. Вапняк та коксозольний залишок повертаються з газифікатора в ЦКШТ-топку. В газифікаторі КШ завдяки використанню вапна одержується технічний водень. Технічний водень направляється в ПГУ на твердооксидних паливних елементах (ТОПЕ). Електрична потужність парогазової установки OXY-Fuel на ТОПЕ – 4,12 МВт, енергоустановки на полімерних ПЕ – 4,5 МВт. З урахуванням витрат енергії (1,12 МВт) в газотурбінній установці на компресію, зріджування та нагнітання вуглекислого газу на абсорбцію в підземні сховища електричний ККД нетто гібридної ПГУ – 40,94 %.

На основі аналізу складу традиційних промислових хімічних продуктів, які виробляються з використанням CO_2, встановлено, що для утилізації CO_2 в схемах парогазових установок з внутрішньоцикловою газифікацією вугілля найбільш придатним є етилен карбонат ($C_3H_4O_3$). Він має високу ступінь утилізації CO_2 та низьку теплоту згоряння. Розроблено структурну схему вугільної ПГУ з отриманням етилен карбонату (рис. 5) [40].

Формула взаємодії органічної частини бурого вугілля Кіровоградської області з киснем та водяною парою під час парокисневої газифікації в схемі ПГУ (рис. 5) :

$$C_{1,00}H_{1,13}O_{0,31} + 0{,}37\,O_2 + 0{,}1H_2O = 0{,}85\,CO + 0665\,H_2 + 0{,}15\,CO_2 \quad (2)$$

Відповідно з формулою (2) склад синтез-газу після парокисневої газифікації, об. %: $H_2 = 39{,}9$, $CO = 51{,}1$, $CO_2 = 9{,}0$.

Загальна формула синтез-газу відповідно до формули (2) така: $C_{1,00}H_{1,33}O_{1,15}$. Формула етилен карбонату – $C_{1,00}H_{1,33}O_{1,00}$. Формула отримання етилен карбонату та газоподібних продуктів синтезу етилен карбонату:

$$C_{1,00}H_{1,33}O_{1,15} = C_{Xc}H_{1,33\cdot Xc}O_{Xc} + C_{(1-Xc)}H_{1,33\cdot(1-Xc)}O_{(1,15-Xc)} \quad (3)$$

де X_c – ступінь видалення вуглецю.

Завдяки отриманню етилен карбонату в схемі ПГУ з внутрішньоцикловою газифікацією бурого вугілля можна видалити від 40 до 60 % CO_2 без використання інфраструктури захоронення CO_2. В діапазоні ступеню зв'язування CO_2 від 40 до 60 % можна отримати електричний ККД ПГУ від 30 до 37 %, хімічний ККД конверсії бурого вугілля в етилен карбонат від 27 до 40 % та загальний термічний ККД від 63 до 70 %.

Розраховано та виготовлено основні вузли блочної пілотної установки для одержання газу з підвищеним вмістом водню на повітряному та парокисневому дутті. Розрахункові характеристики газифікатора під час роботи на повітрі такі: витрата твердого палива – 45,4 кг/сутки, вихід газу – 142 Нм^3/сутки. В Інституті фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України для цієї установки виготовлено новий Ni-каталізатор для очищення паливного газу від смол, Co-каталізатор та реактор для виробництва рідкого моторного палива. Установку запроектовано використовувати в трьох режимах роботи для одержання: водню (до 50 Нм^3/сутки), електроенергії (з блоком твердооксидних паливних елементів електричною потужністю до 4 кВт) та рідинних продуктів за методом Фішера-Тропша (продуктивністю до 15 л/сутки).

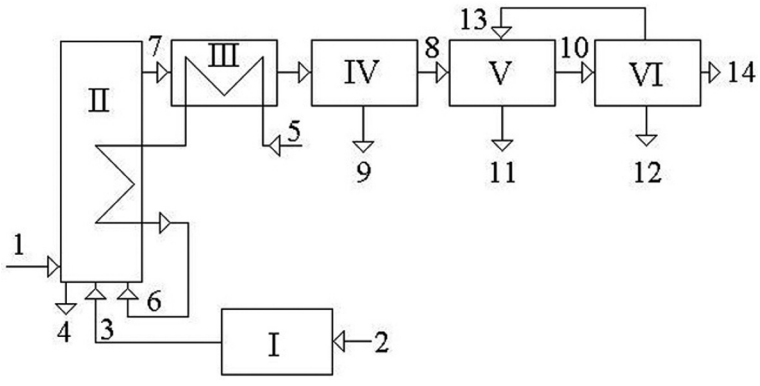


Рис. 5. Схема вугільної теплової електростанції з отриманням етилен карбонату: I – киснева станція, II – газифікатор, III – охолоджувач синтез-газу, IV – система очищення синтез-газу, V – система синтезу етилен карбонату, VI – парогазова енергетична установка на твердооксидних паливних елементах; 1 – вугілля, 2 – повітря, 3 – кисень, 4 – донна зола, 5 – вода, 6 – водяна пара, 7 – гарячий синтез-газ, 8 – очищений синтез-газ, 9 – летуча зола, шкідливі газоподібні сполуки (сірки і азоту) та ртуть, 10 – газоподібні продукти синтезу етилен карбонату, 11 – етилен карбонат, 12 – водень, 13 – рециркулюючі продукти згоряння, 14 – продукти згоряння на захоронення

Висновки

1. Вугілля було і буде основним стратегічним енергоносієм в Україні на найближчу перспективу в зв'язку з низької ціною (в порівнянні з природним газом), підтвердженими запасами вугілля (яких вистачить за рівня видобутку 2013 р. на 337 років) та необхідності роботи вугільних енергоблоків в маневровому режимі роботи (для убезпечення існування існування енергетичної системи України).

2. Роль впровадження технологій водневої енергетики у вугільну промисловість України буде зростати у зв'язку з необхідністю підвищення ККД вугільних енерготехнологій та зниження шкідливих викидів і парникових газів у навколишнє середовище.

3. У зв'язку з нестачею на ТЕС України вугілля з низьким вмістом летучих проведено цикл досліджень з карбонізації вугілля низького (буре вугілля) та середнього (кам'яне вугілля) ступеня метаморфізму для одержання вугілля з низьким вмістом летучих. Газоподібні продукти карбонізації використано для отримання газу з високим вмістом водню. Під час карбонізації бурого вугілля Житомирської області отримувався середньокалорійний газ з нижчою теплотою згоряння від 9,9 до 12,5 МДж/нм^3.

4. Встановлено склад продуктів карбонізації бурого вугілля Житомирської області (мас. % : кокс – 62,5 ($V^d = 5{,}4$ %), смола – 11,4, газ

– 16,8, вода – 9,3) та кам'яного вугілля Львівсько-Волинського родовища (мас. % : кокс – 79,7 (V^d = 3,0 %), смола – 5,9, газ – 9,3, вода – 5,1).

5. Завдяки використанню для конверсії летучих продуктів карбонізації бурого вугілля КО залізо-хромного та нікелевого каталізаторів збільшено вміст водню в одержаному сухому газі в 3,4 та 9,3 рази відповідно.

6. В результаті парової конверсії летучих ЛВ кам'яного вугілля за температур від 450 до 690 °С отримано сухий газ з вмістом водню від 18 до 67 об. %. В результаті парової конверсії летучих бурого вугілля Житомирської області за температур від 350 до 550 °С одержано сухий газ з вмістом водню від 31 до 62 об. %.

7. Створено та перевірено нову методику для аналізу процесів взаємодії продуктів повітряної газифікації твердих палив з водяною парою на комерційному газифікаторі ВАТ "Наша енергія". Завдяки додатковій високотемпературній паровій конверсії продуктів повітряної газифікації збільшено вихід водню з паливним газом в 1,5–2,1 рази. За результатами використання методики одержано акт впровадження.

8. Проведено вуглезбагачення ЛВ кам'яного вугілля та бурого Кіровоградської області України видів українського вугілля у водному розчині хлориду цинку та чотирихлористому вуглеці. Визначено вплив зниження вмісту золи на збільшення реакційної здатності отриманих коксів ЛВ кам'яного та бурого вугілля КО під час реагування з водяною парою.

9. За результатами аналізу експериментальних даних встановлено, що за зольності бурого та кам'яного видів вугілля менше 35 % немає необхідності проводити їх збагачення до парової газифікації. Для нівелювання ефекту впливу збільшення зольності на зменшення швидкості процесу газифікації достатньо збільшити температуру газифікації на 30–60 °С.

10. Завдяки додаванню вапна та наноструктурованого залізного каталізатора (CaO/ Fe_3O_4/C=2/0,05/1 г/г) до коксу кам'яного вугілля для парової газифікації за 720–770 °С одержано синтез-газ с вмістом водню 61,9 об. % та збільшено швидкість реагування вуглецю з водяною парою в порівнянні з паровою газифікацією без каталізаторів в 1,5 рази. Завдяки додаванню кальцинованого доломіту ((CaO-MgO)/C=3,81 г/г) та наноструктурованого Ni-каталізатора ((CaO-MgO)/NiO/C=3,81/0,16/1,0 г/г) до коксу бурого вугілля для парової газифікації за 680–720 °С одержано синтез-газ з вмістом водню 65,1 % та збільшено швидкість реагування вуглецю в порівнянні з паровою газифікацією без використання каталізаторів в 1,7 рази.

11. Встановлено, що для парової газифікації бурого вугілля КО зольністю від 9 до 31 % з поглинанням CO_2 необхідні: температура від 650 до 800 °С та використання для поглинання CO_2 сорбенту на основі кальцинованого доломіту. Для парової газифікації ЛВ кам'яного вугілля зольністю від 5 до 33 % з поглинанням CO_2 необхідні: температура від 750 до 850 °С та використання для видалення CO_2 поглинача на основі вапна.

12. На основі аналізу проведених експериментальних даних розроблено дві принципові схеми вугільних парогазових енергетичних установок з внутрішньоцикловою газифікацією вугілля: з видаленням CO_2 на захоронення в пласти землі; з використанням CO_2 для виробництва етилен карбонату.

13. ККД нетто парогазової установки з паровою газифікацією вугілля, спалюванням коксу в циркулюючому киплячому шарі під тиском на вуглекислотно-кисневому дутті та перетворенням енергії в паливних елементах з урахуванням витрат енергії в газотурбінній установці на компресію, зріджування та нагнітання CO_2 на абсорбцію в підземні сховища електричний становитиме 40,94 %.

14. Завдяки отриманню етилен карбонату в схемі ПГУ з внутрішньоцикловою газифікацією бурого вугілля можна видалити від 40 до 60 % CO_2 без використання інфраструктури захоронення CO_2, отримати електричний ККД ПГУ від 30 до 37 %, хімічний ККД конверсії бурого вугілля в етилен карбонат від 27 до 40 % та загальний термічний ККД від 63 до 70 %.

15. Розраховано та виготовлено основні вузли блочної пілотної установки для роботи на повітряному та парокисневому дутті для одержання газу з підвищеним вмістом водню для вироблення водню, електроенергії в паливних елементах та рідинних продуктів по методу Фішера-Тропша.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. BP Statistical Review of World Energy. 64th edition. June 2015.- 48 p.

2. Україна у 2014 році знизила виробництво електроенергії на 5,8%. Корреспондент.net. 28 січня 2015 р.

*3. Дудник А.Н. Концепции новых тепловых угольных электростанций с удалением углекислого газа и получением водорода//Современная наука: исследования, идеи, результаты, технологии. Сборник научных статей. – 2012. -**11,** № 3. – С. 91-97.*

4. Дудник А.Н. Современные процессы получения водорода, используя энергию угля и биомассы // Сборник тезисов докладов Международной научно-технической конференции "Энергоэффективность-2012", 29 мая – 1 июня, 2012, Санкт-Петербург, Россия. – 2012. – С. 45-47.

*5. Liu Z., Green W.H. Analysis of adsorbent-based warm CO2 capture technology for integrated gasification combined cycle (IGCC) power plants//Industrial and Engineering Chemistry Research. – 2014.- **53**, No 27. – P. 11145-11158.*

*6. Mukherjee S., Kumar P., Hosseini A. et al. Comparative assessment of gasification based coal power plants with various CO2 capture technologies producing electricity and hydrogen// Energy and Fuels. – 2014. –**28**, No 2. – P. 1028-1040.*

*7. Brau J.- F., Morandin M. Biomass-based hydrogen for oil refining: Integration and performances of two gasification concepts// International Journal of Hydrogen Energy. – 2014. – **39**, No 6.- P. 2531–2542.*

*8. Corella J., Toledo J.M., Molina G. Steam gasification of coal at low-medium (600-800°C) temperature with simultaneous CO2 capture in fluidized bed at atmospheric pressure: The effect of inorganic species. 1. Literature review and comments//Industrial and Engineering Chemistry Research.- 2014.– **45**, No 18. – P. 6137-6146.*

*9. An H., Song T., She L. et al. Coal gasification with in situ CO2 capture by the synthetic CaO sorbent in a 1 kWth dual fluidised-bed reactor//International Journal of Hydrogen Energy. – 2014. – **37**, No 19.-P. 14195-14204.*

*10. Huang S., Wu S., Wu Y. et al. Steam cogasification of petroleum coke and different rank coals for enhanced coke reactivity and hydrogen-rich gas production// Energy and Fuels. – 2014. – **28**, No 6. – P. 3614–3622.*

*11. Kumabe K., Nishimura Y., Kambara S., Moritomi H. Kinetic study of subcritical steam gasification of coal using calcium-based carbon dioxide sorbent//Industrial and Engineering Chemistry Research.- 2014.- **53**, No 6. – P. 2183-2188.*

12. Mostafavi E., Mahinpey N., Manovic V. A novel development of mixed catalyst-sorbent pellets for steam gasification of coal

*chars with in situ CO2 capture / // Catalysis Today. – 2014.– **237.** – P. 111-117.*

*13. Kim Y.-K., Park J.-I., Jung D. et al. Low-temperature catalytic conversion of lignite: 3. Tar reforming using the supported potassium carbonate//Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2014. – **20**, No 1. – P. 9-12.*

*14. Zhang G., Du Y., Zhang Y., Xu Y. Desulfurization reaction model and experimental analysis of high sulfur coal under hydrogen atmosphere//Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2014. – **20**, No 2. – P. 487-493.*

*15. Galiasso R., Gonzбlez Y., Lucena M. New inverted cyclone reactor for flash hydropyrolysis//Catalysis Today.–2014.- **220-222.**- P. 186-197.*

*16. Azizi Z., Rezaeimanesh M., Tohidian T., Rahimpour M.R. Dimethyl ether: A review of technologies and production challenges (Review)//Chemical Engineering and Processing: Process Intensification.–2014.- **82.**-P.150-172.*

*17. Dudek M., Tomczyk P., Socha R., Hamaguchi M. Use of ash-free "hyper-coal" as a fuel for a direct carbon fuel cell with solid oxide electrolyte//International Journal of Hydrogen Energy. – 2014. – **39**, No 23. – P. 12386-12394.*

*18. Milewski J., Bujalski W., Woiowicz M. et al. Experimental investigation of CO2 separation from lignite ue gases by 100 cm^2 single Molten Carbonate Fuel Cell /, K. Futyma, J. Kucowski, R. Bernat // International Journal of Hydrogen Energy. -2014. – **39**, No 3- P. 1558-1563.*

*19. Bell B. New Environmental Rules Keep Pressure on Coal-Fired Generation//Power.-2012.-**156**, No 8. – P.58, 60-62.*

20. Дудник А.Н., Стрижак П. Е., Синха А.К., Сингх Б., Трипольский А.И., Соколовская И.С., Фаруки С.А. Карбонизация твердых органических отходов с использованием никелевого и железного катализаторов // Альтернативные источники сырья и топлива: сб. науч. тр., Нац. акад. наук Беларуси, Ин-т химии новых материалов; науч. ред. В. Е. Агабеков, К. Н. Гусак, Ж.В. Игнатович. – Минск: Беларуская навука. – 2014. – Вып. 1. –С. 211-225.

21. Dudnyk O.M., Sokolovska I.S. Conversion of Ukrainian Low Grade Solid Fuels with CO2 Capture//Coal-Energy, Environment and Sustainable Development. Proceeding of Twenty-Seventh Annual International Pittsburgh Coal Conference. – 2010. – Paper 22-2. – 22 p.

22. Майстренко О.Ю., Дудник О.М., Соколовська І.С., Донець В.В. Дослідження процесів карбонізації українських енергетичних кам'яних та бурих видів вугілля, отримання синтез-газу з високим вмістом водню з карбонізованого вугілля//Тези доповідей науково-звітної сесії "Водень в альтернативній енергетиці та новітніх технологіях, 7 грудня 2011 р., м. Київ. -2011.-С. 32.

23. Справочник азотчика: Физико-химические свойства газов и жидкостей. Производство технологических газов. Очистка технологических газов. Синтез аммиака. Под. ред. И.В. Лебедева и М.В. Миникса. – М.: Химия.- 1986. – 512 с.

24. Дудник О.М., Соколовська І.С. Вивчення процесів каталітичної парової конверсії летучих та каталітичної парової газифікації коксу українських енергетичних кам'яних та бурих видів вугілля в газифікаторі з використанням нових абсорбентів CO_2// Тези доповідей звітної сесії "Водень в альтернативній енергетиці та новітніх технологіях", 10 грудня 2013 р., м. Київ. – 2013. – С 29.

25. Дудник О.М., Соколовська І.С. Вивчення впливу вмісту золи на процес парової конверсії українських енергетичних кам'яних та бурих видів вугілля// Тези доповідей звітної сесії "Водень в альтернативній енергетиці та новітніх технологіях", 13 грудня, 2012, м. Київ.- 2012.- С. 28.

26. Дудник О.М. Визначення оптимальних умов для отримання водню в процесах каталітичної парової газифікації модифікованих українських кам'яних та бурих видів вугілля з використанням нових поглиначів CO_2 та каталізаторів конверсії CO /О.М. Дудник, І.С. Соколовська//Тези доповідей звітної сесії "Водень в альтернативній енергетиці та новітніх технологіях", 9 грудня 2014 р., Київ. – 2014. – С 28.

27. Zhovtianskyi V.A., Dudnyk O.M., Nevzgliad I.O., Sokolovska I.S. Hydrogen Rich Gas Generation Using Plasma Steam Gasification of Ukrainian Anthracite and Brown Coal //Proceedings of International Conference of Hydrogen Production ICH2-P11.-2011.-Paper No 246.- 9 p.

28. Zhovtyansky V., Dudnyk O., Petrov S., Verbovskyi V., Rubetc D. Technique for Evaluation of an Increase of Hydrogen Yield in Plasma-Steam Reactor for Conversion of Wood Air Gasification Products//Proceedings of 5^{th} World Hydrogen Technologies Convention (WHTC2013), 25^{th}-28^{th}, September 2013, Shanghai: China Association for Hydrogen Energy. – 2013.- S137. – P. 83-84.

*29. Zhovtyansky V., Dudnyk O., Petrov S., Verbovskyi V., Rubetc D. Plasma-steam intensification of the hydrogen yield in the process of wood air gasification//High Temperature Material Processes: An International Quarterly of High-Technology Plasma Processes.-2013.- **17**, No 1.- P. 25-35.*

30. Жовтянский В., Дудник А., Валаткевичус П., Ватенчус В. Методика оценки увеличения выхода водорода в плазменно-паровом реакторе конверсии продуктов конверсии древесины // Тезисы докладов международной научно-технической конференции "Энергоэффективность-2013", Киев.- 2013.- С.86-88.

31. Акт внедрения. ООО "Наша Энергия". – Киев.-2013.- 1 с.

32. Дудник О.М., Соколовська І.С., Синха А.К., Мохит А., Фаруки С., Сингх Б. Конверсія вугілля у водень та рідке паливо з використанням каталізаторів //Новини енергетики. -2015.- №4.- С. 24-26.

33. Korchevoy Y.P., Maystrenko O.Y., Dudnik O.M. Development of the circuit decisions for PCFB boilers//STCU Technical Report for the 12 Stage of the Project 2248. – 2003. – T06. – 16 p.

34. Korchevoy Y.P., Maystrenko O.Y., Dudnik O.M. Computer codes of boiler processes calculations related to CFB and PCFB// STCU Technical Report for the 19 Stage of the Project 2248. – 2003. – T11. – 6 p.

35. Korchevoy Y.P., Maystrenko O.Y., Dudnik O.M. Digest report with the results of calculations by atmospheric and enhanced pressure// STCU Technical Report for the 22 Stage of the Project 2248. – 2004. – T13. – 11 p.

36. Korchevoy Y.P., Maystrenko O.Y., Dudnik O.M. Recommendations for design of CFB boilers// STCU Technical Report for the 23 Stage of the Project 2248. – 2004. – T14. – 8 p.

37. Бичко І.Б., Калішин Є.Ю., Трипольський А.І., Долгіх Л. Ю., Дейнега І.В., Стрижак П.Є., Дудник О.М., Соколовська І. С. Спосіб одержання водню//Патент на корисну модель № 60806 від 25.06.2011, Україна. – 2011.- 10 с.

38. Дудник О.М. Розробка процесів та технологічних схем конверсії українського вугілля, деревини та органічних відходів// Монографія "Сучасні розробки Інституту вугільних енерготехнологій Національної академії наук України для теплової енергетики". – Київ: ГНОСИЗ.- 2014. – Розділ 5.3.-С.189-214.

39. Дудник О.М. Конверсія вугілля у водень та рідке моторне паливо з використанням каталізаторів// О.М.Дудник, А.К. Синха, А. Мохит, С. Фаруки, І.С. Соколовська// Сборник тезисов докладов 10^{th} Международной научно-практической конференции "Угольная теплоенергетика: проблемы реабилитации и развития", 18-22 сентября 2014 г., г. Киев.- 2014. – С. 61-64.

40. Дудник А.Н. Оценка возможности связывания углекислого газа в парогазовой установке с внутрицикловой газификацией угля и конверсией синтез-газа в полимерные материалы// Материалы Международной научно-технической конференции "Энергоэффективность-2014", 14-16 октября 2014 г, Минск: Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси. – 2014 – С. 36-38.

ОТРИМАННЯ ВОДНЮ З ЗАСТОСУВАННЯМ ВІТРОЕЛЕКТРИЧНИХ УСТАНОВОК

Ідея використання відновлюваних джерел енергії для електролізу зародилася на початку 1900-х років. У 1923 р. Джоном Хелденом запропоновано добувати кисень та водень з використанням вітрових турбін. Надалі кисень та водень можуть накопичуватись і в подальшому використовуватись для виробництва електроенергії паливними комірками. Нові ідеї щодо використання вітроенергетичних технологій для виробництва водню з'явились у 1970-х роках, з появою потужних вітротурбін. Це зокрема використання мегаватних офшорних турбін для електролізу морської води. Вироблений водень потім транспортується на берег по трубопроводу. Пропонуються також використання малорозмірних установок для ізольованих енергосистем [1].

Головним аргументом для застосування вітро-воднев их систем в Україні є наявність високого, але мало використовуваного вітроенергетичного потенціалу. Для отримання водню використовуються в основному дефіцитні енергоресурси – природний газ, нафтопродукти, вугілля. Лише незначна частка водню виробляється електролізом.

Є додаткова користь від виробництва водню надлишковою енергією ВЕС в період позапікових навантажень, коли споживання електроенергії падає, оскільки це дозволяє повніше використовувати потенціал ВЕС в ізольованих енергосистемах. Сумісне використання відновлюваних джерел енергії – вітру чи сонця – для виробництва водню можливе різними способами. Можливе пряме розщеплення води на кисень та водень з використанням фотоелектрохімічного підходу, але цей метод перебуває в дослідній стадії. Вітро- чи фотоустановка може напряму приєднуватися для живлення електролізера. Можна постачати енергію до електромережі, а електролізер буде підключений до неї в іншому місці. Звичайно, при цьому має використовуватись випрямляч струму, вмонтований до вітроустановки при безпосередньому живленні чи до електролізера при роботі з електромережею.

Інша вигода від використання електролізу – зниження втрат від вимушених простоїв ВЕУ, оскільки забезпечується неперервність роботи генеруючої системи. Водень при цьому може накопичуватись для подальшого використання. Для систем з обмеженим енергозабезпеченням це дозволяє накопичувати енергію в позапіковий період та використовувати як додаткове джерело при пікових навантаженнях. Це дозволяє оптимізувати енергосистему та досягти більшої економічної ефективності. При цьому можливе спільне виробництво як електроенергії, так і водню як кінцевого продукту.

Вагоме дослідження щодо проектів типу системи "вітро-водень" виконано Національною лабораторією відновлюваної енергетики NREL (США), де система пов'язана з електромережею і відповідно немає проблеми дефіциту електроенергії та недовантаження обладнання. Отримано початкові результати собівартості водню на рівні 4-6 $/кг залежно від вітрового класу території та висоти ВЕУ, з перспективою подальшого зниження за рахунок вдосконалення технології [2]. В даний час виконуються дослідження, мета яких – оптимізувати економічну складову використання водню в енергосистемах різної конфігурації. Забезпечується накопичення практичного досвіду щодо технологічної, енергетичної та економічної ефективності різних варіантів поєднання відновлюваних джерел енергії при різних ступенях їх інтегрування до енергосистеми. Проект передбачає визначення максимальних рівнів впровадження відновлюваної енергетики, а також акумулювання енергії.

У схемі суміщення з електромережею собівартість водню суттєво залежна від вартості електроенергії та частки безпосереднього використання потужності ВЕУ (рис. 1, [3]).

Аналогічні результати для інтегрованих в мережу вітро-водневих систем отримано в Туреччині [4]. Собівартість водню сягає 4–9 $/кг, більші значення відповідають ВЕУ з низькими (12 м) вежами, 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.

Мінімальна конфігурація автономної системи "вітроводень" передбачає наявність вітроелектричної установки (ВЕУ) для виробництва електроенергії, та електролізера (ЕЛ) для виробництва водню за рахунок використання отриманої від ВЕУ електричної енергії. Однак ефективність такої системи буде незначною внаслідок тривалих простоїв чи неповному завантаженні обладнання при неналежній кількості вітрової енергії. Покращення економічних показників можливе за рахунок доповнення системи елементами, що дозволяють повніше утилізувати вітрову енергію та використати можливості обладнання. Зокрема, це забезпечення можливості накопичення чи побічного використання зайвої електроенергії у випадку, коли поточна потужність ВЕУ перевищує допустиму споживану потужність ЕЛ, та додаткові джерела енергії (акумульованої чи взятої з електромережі) в протилежному випадку. Джерелом додаткової енергії може бути як

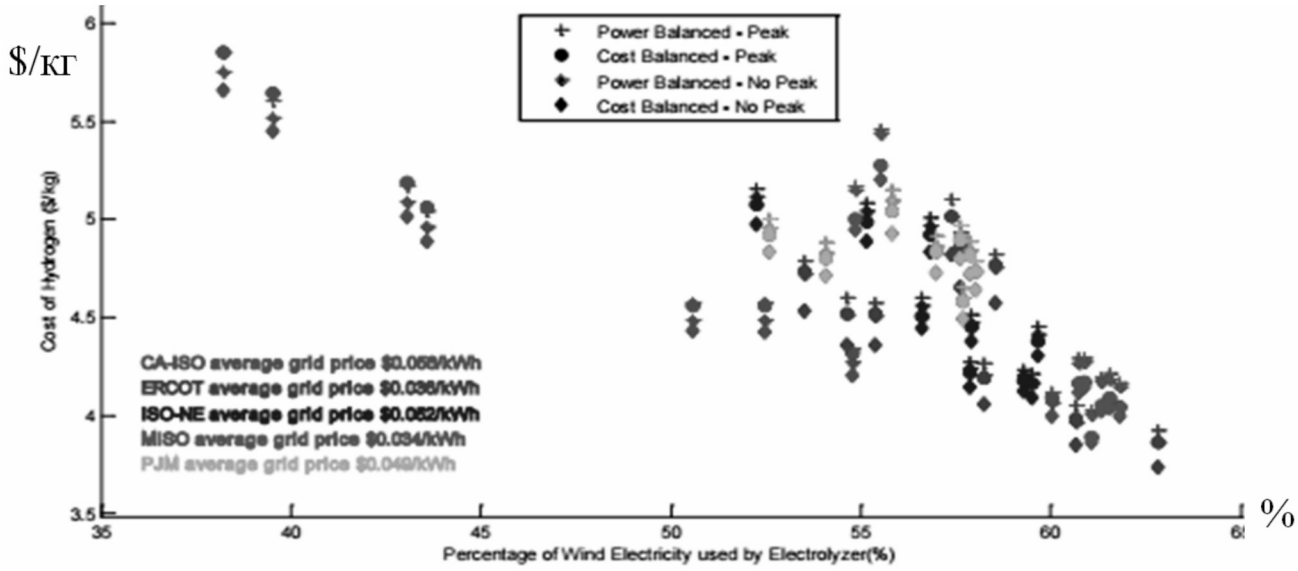


Рис. 1. Залежність собівартості водню від відсотка вітрової енергії, використаної для електролізу

мережа, так і інші відновлювані джерела енергії (ВДЕ), зокрема сонячні панелі. Відповідну собівартість отриманого водню можна оцінити за наступними сценаріями: єдиним кінцевим продуктом є водень; надлишкова електроенергія може споживатися всередині автономної енергосистеми (тоді її вартість визначається за тарифами для споживачів); надлишкова електроенергія може надаватися іншому користувачеві, тоді її вартість доцільно обчислювати за так званим "зеленим" тарифом (ЗТ), установленим для вітрової енергії чи інших відповідних ВДЕ. Наявність електромережі як найбільш продуктивна конфігурація не розглядається, якщо мова йде саме про автономну (локальну) енергосистему.

З теорії вітрової енергетики відомо, що вироблена ВЕУ за певний час *T* електроенергія визначається рівністю:

$$E_W = T\int_0^\infty P_1(v)f(v)dv \text{ (кВт·год)}, \qquad (1)$$

де $P_1(v)$ – енергетична характеристика ВЕУ, кВт (крива потужності); $f(v)$ – функція щільності розподілу швидкості вітру як випадкової величини; v – поточна швидкість вітру, як правило нормована. Щільність розподілу часто моделюють функцією Вейбула $f(v) = \frac{\gamma}{B}(\frac{v}{B})^{\gamma-1}\exp[-(\frac{v}{B})^{\gamma}]$.

Для апроксимації кривої потужності використовують різні представлення; наприклад, для ВЕУ типу Т600-48 (номінальною потужністю 600 кВт) пропонується логістична крива $P(v) = \frac{624}{1+409e^{-0.7V}}$. Загальна форма виразу для кривої потужності має вигляд:

$$P_1(v) = \begin{cases} 0, & v < V_0, v \ge V_m \\ P(v,a_1,a_2,...), & V_0 \le v \le V_P \\ P_W, & V_P < v < V_m \end{cases} \qquad (2)$$

Тут V_0, V_p та V_m – відповідно стартова, розрахункова (що відповідає номінальній потужності P_W) та максимальна швидкості вітру (рис. 2), a_i – розрахункові параметри, що описують вигляд кривої потужності на ділянці без обмежень, наприклад коефіцієнти логістичної кривої для конкретного типу ВЕУ.

Природно припустити, що споживана потужність електролізера не перевищує номінальної потужності ВЕУ (чи групи ВЕУ), адже надлишкова потужність була б просто зайвою. Доцільніше використовувати ЕЛ потужністю, близькою до середньої за час експлуатації поточної потужності ВЕУ. За такої умови досить повно використовуються технічні можливості обладнання і при цьому переважна кількість виробленої ВЕУ електроенергії утилізується в процесі електролізу. Тоді максимальної потужності *Pe* електролізер досягне при швидкості вітру V_e (див. рис. 1), а загальний вираз для поточної потужності P_2 та спожитої енергії *Ee* описується тими ж формулами, що й для ВЕУ, з заміною P_W на P_e та V_p на V_e:

$$E_E = T\int_0^\infty P_2(v)f(v)dv,$$

$$P_2(v) = \begin{cases} 0, & v < V_0, v \ge V_m \\ P(v,a_1,a_2,...), & V_0 \le v \le V_e \\ P_E, & V_e < v < V_m \end{cases}. \qquad (3)$$

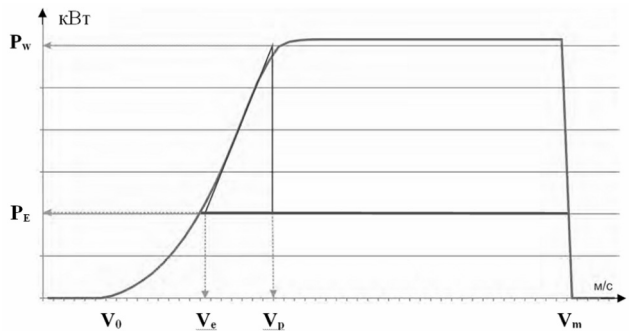


Рис. 2. Загальний вигляд кривої потужності вітроустановки

Тоді вироблений обсяг водню вважаємо пропорційним спожитій електроенергії: $N=k\cdot E_E$ (нм^3), де $k=0{,}25$ нм^3/кВт.год – середній, прийнятий при розрахунках, рівень продуктивності електролізу (на практиці споживана потужність становить 3,85–4,1 кВт.год/нм^3). Надлишкова електроенергія визначається як $E=E_W-E_E$ (кВт.год),

Прийняті вище співвідношення визначають обсяг отриманої продукції. Оптимізація системи передбачає таке співвідношення номінальних потужностей ВЕУ та ЕЛ, при якому буде досягнуто найкращих показників виробітку продукції. Очевидно, максимізація виробництва водню як основної продукції – це просте нарощування потужності обладнання, обмежене технічними можливостями площадки та фінансовою спроможністю інвестора. Натомість при обмежених потужностях можна досягти мінімальної собівартості продукції (водню), необхідної для максимальної прибутковості проекту (хоча для прибутковості потрібно враховувати також вартість капіталу та інших економічних чинників, що виходить за межі поставленої задачі).

Економічний результат роботи комплексу "вітро-водень" можна виразити у вартості кінцевої продукції порівняно з понесеними затратами (або собівартості продукції). При цьому кінцевим продуктом є водень, а також (при наявності технічних можливостей) електроенергія, не утилізована в процесі електролізу та використана для інших потреб. Для визначення отриманої вартості необхідно виходити з тарифу на продукцію, а для визначення собівартості потрібне знання рівня капітальних витрат (можна у вигляді амортизаційних відрахувань при відомому терміні експлуатації) та експлуатаційних витрат на кожен тип обладнання, електрогенеруючого та електролізного. Що стосується амортизації та експлуатаційних витрат, то вони можуть мати постійну складову (щорічні витрати) та змінну, яка залежить від обсягу виробленої продукції чи годин роботи (моторесурсу). Економічний результат залежатиме від того, яку мету поставлено в конкретному інвестиційному проекті (які з факторів взято до уваги), при цьому можливе врахування не лише прямих фінансових, а й непрямих вигод (соціальних наслідків).

Традиційне визначення собівартості – приведені капітальні витрати мінус дохід від побічної продукції (електроенергії), віднесені до обсягу виробленої продукції, як правило в річному вимірі:

$$c_B = \frac{\alpha_1 C_W + \alpha_2 C_E - t(E_W - E_E)}{kE_E}, \qquad (4)$$

де α_i – відсоток щорічних витрат (амортизація та експлуатаційні витрати); C_W та C_E – вартість вітрової та електролізної складових відповідно, t – тариф на електроенергію. Якщо апроксимувати потужність ВЕУ логістичною кривою, то можна помітити, що поточна потужність та вироблена електроенергія пропорційні номінальній потужності:

$$P(v) \approx P_W \phi_1(v),\ E_W = P_W I_1,$$

$$I_1 = T \int_{V0}^{Vm} \phi_1(v) f(v) dv. \qquad (5)$$

Аналогічно $E_E = P_E I_2,\ I_2 = T \int_{V0}^{Vm} \phi_2(v) f(v) dv.$

Якщо вартість обладнання також пропорційна його потужності, то вираз для собівартості водню матиме вигляд:

$$c_B = \frac{b_1 P_W + b_2 P_E - t(P_W I_1 - P_E I_2)}{kP_E I_2} =$$

$$= \frac{1}{kI_2}\left[(b_1 - tI_1)\frac{P_W}{P_E} + (b_2 + tI_2)\right], \qquad (6)$$

де *b1* та *b2* – коефіцієнти пропорційності. Як вказано вище, зазвичай $P_E < P_W$, та $V_e < V_p$. З рис. 2 можна зробити висновок, що після нормування значення інтегралів виразу (5) мають властивість $I_1 < I_2$, причому $P_E \to P_W \Rightarrow I_2 \to I_1$, крім того, $P_E \uparrow \Rightarrow I_2 \downarrow$. Це випливає із нелінійної залежності між P_E та V_e; так, якщо скористатися логістичною кривою для потужності ВЕУ, матимемо $P_E = \frac{P_W}{A + Be^{CV_e}}$, де A, B та C – числові коефіцієнти, властиві енергетичній характеристиці обраного типу ВЕУ. Отже, виходячи з виразу (3) та рис. 1, обсяг спожитої електролізером електроенергії аналітично повністю визначається енергетичною характеристикою ВЕУ та номінальною потужністю ЕЛ:

$$E_E = T\{\int_{V0}^{Ve} P(v) f(v) dv + P_E[\Phi(V_m) - \Phi(V_e)]\}, \qquad (7)$$

де $\Phi(V)$ – інтегральна функція розподілу імовірності. Роль першої складової (інтегралу) в правій частині виразу (7) незначна при малих значеннях потужності ЕЛ відносно потужності ВЕУ (до 25%), натомість друга складова стає неістотною при близьких значеннях потужності. Однак при малих значеннях середньої швидкості вітру на площадці (на рівні 3–4 м/с) друга складова завжди мала, і може бути знехтувана.

Наявність функціональних залежностей між параметрами обладнання визначає можливість існування мінімуму величини *CB* у виразі (6), яка, крім потужності та продуктивності, залежна також від показників вартості обладнання, рівня експлуатаційних витрат, тарифів, а також таких випадкових факторів, як вітрові умови. Слід однак зауважити, що точне досягнення екстремуму неможливе, оскільки потужності ВЕУ та електролізерів можна змінювати не плавно, а ступінчато, відповідно до модульного комплектування. Досягти кращого співвідношення можна, варіюючи встановленою потужністю ВЕУ та ЕЛ (типом та кількістю відповідних модулів) при заданих інших параметрах та імовірному наборі значень швидкості вітру.

На рисунку 3 зображено дослідну вітроелектричну установку 0,8 кВт, яка розташована на території Дослідно-випробувальної бази Інституту проблем матеріалознавства НАН України в урочищі "Бурлівщина" (м. Переяслав-Хмельницький) [5]. На рисунку 4 зображено загальний вигляд електролізера з панеллю керування (вид ззаду), на рисунку 5 – розташування блоку управління та керування і акумулювання батарей. В таблиці 1 наведено технічні характеристики електролізера ЕВТ–0,01-30.

Дослідження проводились згідно робочого плану в рамках спільного проекту у відповідності з "Програмою і методикою досліджень електролізера" Інститута проблем машинобудування ім. А.М. Підгорного Національної Академії наук України.

Об'єкт досліджень – діючий макет електролізера високого тиску в складі лабораторної системи енерготехнологічного комплексу (ЕТК).

У відповідності з вимогами правил безпеки була підготовлена площадка і обладнання для проведення досліджень електролізера.

Проведено інструктаж з техніки безпеки співробітників, що беруть участь в дослідженнях електролізера.

Установку було змонтовано у відповідності зі структурною схемою вимірювальних приладів і обладнання досліджень електролізера, і проведено підготовку до випробувань електролізера.

У відповідності до Програми проведені випробування електролізера високого тиску на режимах 25 %, 50 %, 75 % і 100 % номінального електроспоживання.

В процесі випробувань встановлено:

– продуктивність по водню 0,2 м^3/год.;

– вміст домішок кисню у водні 0,06 % об.;

– продуктивність по кисню 0,051 м^3/год.;

– вміст домішок водню в кисні 0,1 % об.

Динамічні характеристики: час адаптації систем електролізера при зміні підведення потужності склав 60-260 секунд.

Згідно з [6], електрохімічний метод розкладення води є циклічним і складається з напівциклів виділення водню та кисню. Напівцикл виділення водню супроводжується ростом напруги і при досягненні певного значення напруги перемикач потенціалу перемикає полярності з одночасним вмиканням електромагніту перемикача газового потоку. Пасивний електрод стає анодом, а активний електрод стає катодом. На пасивному електроді відбувається виділення газоподібного кисню, а на катоді відбувається відновлення активної маси. Перемикач газового потоку перекриває водневу магістраль і відкриває кисневу, що виключає змішування газових потоків.

Випробування підтвердили забезпечення режимних параметрів макету електролізера при змінних навантаженнях електроживлення, можливих при зміні вітрового режиму роботи вітроелектричного агрегату і показали можливість практичної реалізації запропонованої технології електролізу води в повномасштабній електролізній установці.



Рис. 3. Дослідна вітроелектрична установка, 800 кВ, яка розташована на території Дослідно-випробувальної бази Інституту проблем матеріаловедення НАН України в урочищі "Бурлівщина" (м. Переяслав-Хмельницький)



Рис. 4. Загальний вигляд електролізера з панеллю керування



Рис. 5. Розташування блоку управління та керування і акумулювання батарей

Таблиця 1.

Технічні характеристики ЕВТ–0,01-30

Параметр	ЕВТ – 0,01-30
Продуктивність по H_2, м^3/год.	0,01
Продуктивність по O_2 , м^3/год.	0,005
Чистота H_2, %	99,98
Чистота O_2, %	99,95
Робочий тиск газів, що генеруються, МПа	0,1–0,3
Потужність, що споживається на 1 м^3 водню, кВт·год.	3,95–4,1
Витрати води на 1 м^3 водню, кг	0,84 ± 0,02
Якість підживлюючої води	дистилят за ГОСТ 6709-72
Габаритні розміри, м	0,58×0,62×1,75
Вага, кг	не більше 80
Позиціювання установки	вертикальне розташування
Діапазон робочих температур, К	280 – 393

При визначенні собівартості водню, виробленого по технології "вітер-водень", звичайно приймаються до розрахунку такі складові, як фіксовані капітальні витрати, приведена річна вартість запасних частин, обслуговування та експлуатації, зберігання та збуту продукції, вартість електроенергії [7]. Суттєвим фактором є продуктивність ВЕУ, за рахунок якої (вибором ділянки з високим вітровим потенціалом, зміною висоти вежі, тощо) можна змінювати кінцеву вартість енергії принаймні вдвічі. Доцільно розглядати реальні записи швидкості вітру за термін не менше року на досліджуваній площадці, та використати технічні показники декількох типів ВЕУ і електролізерів, щ різняться за потужністю та іншими технічними характеристиками.

Мінімізація собівартості водню при обмеженнях, визначених технічними характеристиками використаного обладнання та наявним вітровим потенціалом, розглядається при наступних сценаріях:

1) єдиною кінцевою продукцією є водень;

2) додатково споживається надлишкова електроенергія;

3) додатково продається надлишкова електроенергія.

Що стосується ціни, за якою реалізовується надлишкова електро-енергія, в якості прикладу прийнято наступні значення: споживання відповідно до встановлених Київенерго станом на 01.04.2015 тарифів коштує 36,6 коп./кВт.год за обсяг до 100 кВт.год за місяць; 63,0 коп./кВт.год за обсяг в межах 100–600 кВт.год; та 140,7 коп./кВт.год за обсяг понад 600 кВт.год за місяць. У Євро це відповідало б 0,016; 0,027 та 0,061 Є/кВт.год відповідно. У випадку продажу за "зеленим" тарифом ціна згідно чинного законодавства для об'єктів вітроенергетики, введених в експлуатацію з 01.07.2015, має становити 0,058–0,068–0,102 Є/кВт.год для потужностей до 600, 2000 та понад 2000 кВт відповідно.

Собівартість продукції має визначатися через вартість експлуатації обладнання та обсяг виробництва. Обсяг водню N та надлишкової електроенергії E розраховуються виходячи з рівностей (1)–(3). Щодо вартості експлуатації, в якості прикладу використано наступні міркування. Відповідно до даних Європейської вітроенергетичної асоціації (звіт EWEA у 2014 р.) вартість 1 кВт встановленої потужності ВЕС знаходилась на рівні 1160–1600 євро. В Україні (дані УВЕА) за 2011–2014 рр. збудовано й приєднано до мереж 410 МВт ВЕС, для чого інвестовано 1110 млн.Є, звідки питома вартість знаходиться на рівні 2700Є/кВт. Це дорожче, ніж у Європі, але включає інвестицію в програму будівництва 2015 року (до 2011 р. приватні інвестиції на будівництво не надавалися), підготовку виробництва та спорудження об'єктів інфраструктури. Прийнятий в Європі середній рівень капіталовкладень у ВЕС – 1,5 тис.Є/кВт. Для малих ВЕС питома вартість дещо вища, і може бути прийнятою 2,0 тис.Є/кВт. Що стосується електролізерів, за розрахунками вітчизняних експертів (дані ІПМ ім.Підгорного, м.Харків) обладнання для електролізу можна оцінити як 14-18 тис.Є за потужність 1 нм^3/год (в середньому близько 16 тис.Є).

Для прикладу використаємо дані щодо швидкості вітру, отримані найближчою до досліджуваної площадки в Переяслав-Хмельницькому районі метеостанцією (МС Яготин) за 2013–2014 роки. Висота вимірів 10 м, часовий інтервал 3 год. Надалі для різних типів ВЕУ швидкість перераховується до потрібної висоти за експоненційним законом Хелмана з показником 0,14.

Розглянуто наступні типи ВЕУ (рис. 6).

ВЕУ-075: номінальна потужність 0,75 кВт, стартова й номінальна швидкості вітру відповідно 2,5 та 7,5 м/с, максимальна 45 м/с, термін експлуатації 20 років, висота 11 м.

ВЕУ WE-8000: номінальна потужність 8 кВт, стартова й номінальна швидкості вітру відповідно 3-4 та 10 м/с, висота 24 м.

ВЕУ Т600-48: номінальна потужність 600 кВт, стартова й номінальна швидкості вітру відповідно 3,5 та 12 м/с, максимальна 25 м/с, висота 60 м.

Розглядаються також різні типи електролізних модулів номінальною продуктивністю 0,2 та 1,0 м^3/год (ЕВД 0,2–150 та ЕВД 1,0-150), а також 6,0 м^3/год, споживаною потужністю 4,0 кВт.год/м^3.

Продуктивність різних типів ВЕУ на досліджуваній площадці розрахована за спостереженими у 2013–2014 рр. вітровими даними (табл. 2).

Як видно з табл. 2, коефіцієнт використання встановленої потужності ВЕУ (КВВП) загалом низький, тобто вітровий потенціал площадки незначний. Так, середня швидкість вітру у 2013 р. становила 2,51 м/с, у 2014 р. – 2,55 м/с (на висоті 10 м). Дещо кращі показники у ВЕУ-075, оскіль-



1) ВЕУ-075



2) WE-8000



3) Т600-48

Рис. 6. Типи ВЕУ (зовнішній вигляд)

ки вони спроектовані для таких умов. Розрахунок виконано для безпосередніх замірів швидкості вітру; зазначимо, що розподіл Вейбула дещо занижує виробіток енергії порівняно з фактичним. Якщо розглянути розподіл імовірності потужностей ВЕУ (рис. 7), помітимо, що основний виробіток припадає на швидкості вітру на ділянці регулювання потужності ВЕУ ($V0<v<Vp$), на якій і визначається взаємовідношення потужностей ВЕУ та ЕЛ. При середній швидкості вітру 2,6 м/с основний виробіток електроенергії припадає на швидкість 4 м/с.

Розглянемо (для 2014 р.) виробіток електроенергії та водню на прикладі ВЕУ-075 та ЕВД 0,2-150 (табл. 3). Тут номінальні потужності (0,75 та 0,8 кВт) практично співпадають, вся електроенергія (1023 кВт.год) утилізується,. При цьому ККД електролізера – 14,8% (його повна спроможність – 7 тис. кВт.год за рік). Якщо встановити дві ВЕУ, то утилізована енергія: 1985 кВт.год (ККД = 28%), для 3-х – 2725 кВт.год (39%), для 4-х – 3255 кВт.год (46,5%). При цьому Кввп для ВЕУ становитиме відповідно 15,7%; 15,1%; 13,8%; 12,4%.

Таблиця 2.

Виробіток електроенергії одиночною ВЕУ (кВт.год)

місяць	ВЕУ-075		WE-8000		T600-48	
	2013	*2014*	*2013*	*2014*	*2013*	*2014*
1	77	145	275	800	17250	48050
2	89	65	405	220	24800	14000
3	154	133	940	765	56250	48200
4	80	96	350	490	21850	29600
5	68	73	295	320	18650	19600
6	51	77	185	305	12300	18750
7	58	65	220	250	14100	15550
8	45	55	140	205	9350	13050
9	77	73	345	320	21350	19900
10	61	69	245	295	15150	18100
11	123	89	605	420	36250	25600
12	113	82	520	305	31100	18900
За рік	**997**	**1023**	**4525**	**4700**	**278400**	**289300**
Кввп	*0,152*	*0,157*	*0,065*	*0,067*	*0,053*	*0,055*

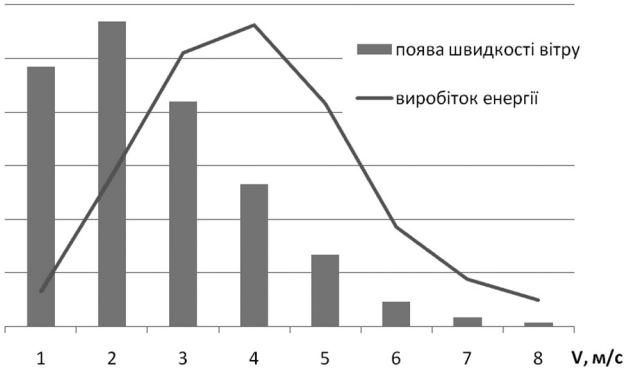


Рис. 7. Гістограма розподілу швидкостей вітру та виробітку ВЕУ = 075 за даними МС Яготин (2014 р.)

Таблиця 3.

Обсяг виробництва для ВЕУ-075 та ЕВД 0,2-150

Кількість ВЕУ	1	2	3	4	5
Водень, нм^3	255	496	681	814	911
Зайва енергія, кВт.год	0	61	344	837	1470

Отже, при використанні одної ВЕУ та одного електролізера він буде навантажений лише на одну сьому можливості. Зростання числа ВЕУ збільшує завантаженість ЕЛ, проте рівень використання можливостей самих ВЕУ знижується.

Аналогічно розглянемо інші конфігурації типів обладнання (табл. 4). Для одної ВЕУ WE-8000 цим же електролізером (на 0,8 кВт) було б утилізовано 2700 кВт.год з 4700 можливих (фактичний Кввп для ВЕУ 3,9%, ККД для ЕЛ – 38,6%), для двох ВЕУ – 3725 кВт.год (Кввп = 2,7%; ККД = 53,0%), для 3-х ВЕУ – 4385 кВт.год. (Кввп = 2,1%; ККД = 62,7%). Якщо використані одна ВЕУ та два електролізери, то буде утилізовано 3500 кВт.год (Кввп = 5,0%; ККД = 25%), якщо три – 3980 кВт.год (Кввп = 5,7%; ККД = 19%), якщо чотири – 4235 кВт.год (Кввп = 6%; ККД = 15%).

Для одної ВЕУ типу WE-8000 з електролізером на 4 кВт (ЕВД 1,0-150) може бути утилізовано 4450 кВт.год з 4700 можливих (фактичний Кввп для ВЕУ 6,3%, ККД для ЕЛ – 12,7%), для двох ВЕУ – 7710 кВт.год (Кввп = 5,5%; ККД = 22,0%), для 3-х ВЕУ – 9770 кВт.год (Кввп = 4,6%; ККД = 27,9%), для 4-х ВЕУ – 11800 кВт.год (Кввп = 4,2%; ККД = 33,7%). Якщо одна ВЕУ та два електролізери, то буде використано 4700 кВт.год (повна утилізація, Кввп = =6,7%; ККД = 6,7%), див. табл. 5.

Розглянемо ВЕУ середньої потужності типу T600-48 (600 кВт) та електролізний модуль продуктивністю 6,0 м^3/год (24 кВт), див. табл. 6. Одна ВЕУ та один модуль ЕЛ – утилізується 122300 кВт.год. з загального обсягу 289300 кВт.год (Кввп = 2,3%; ККД = 58,2%), два модулі ЕЛ – 173040 кВт.год (Кввп = 3,3%; ККД = 41,1%), три модулі – 198850 кВт.год (Кввп = 3,8%; ККД = 31,5%),чотири – 220900 кВт.год (Кввп = 4,2%; ККД = 26,3%), десять – 271800 кВт.год (Кввп = 5,2%; ККД = 12,9%).

Таблиця 4.

Обсяг виробництва для ВЕУ WE-8000 та ЕВД 0,2-150

кількість ВЕУ \ кількість ЕЛ		1	2	3	4
1	H_2, нм^3	675	825	995	1058
	ел.ен., кВт.год	2000	1200	720	465
2	H_2, нм^3	931	1350	1566	1650
	ел.ен., кВт.год	5675	4000	3134	2400
3	H_2, нм^3	1096	1608	2025	2258
	ел.ен., кВт.год	9715	7670	6000	5068

Таблиця 5.

Обсяг виробництва для ВЕУ WE-8000 та ЕВД 1,0-150

кількість ЕЛ \ кількість ВЕУ		1	2	3	4
1	H_2, нм^3	1112	1927	2442	2950
	ел.ен., кВт.год	250	1690	4330	7000
2	H_2, нм^3	1175	2224	3050	3854
	ел.ен., кВт.год	0	500	1900	3380

Таблиця 6.

Обсяг виробництва для ВЕУ T600-48 та ЕЛ 6 м^3/год

Кількість модулів	1	2	3	4	…	10
Водень, нм^3	30575	43260	49710	55225		67950
Зайва енергія, кВт.год	167000	116260	90450	68400		17500

Розглянемо сумарну вартість витрат на продукцію та її собівартість для прикладів, наведених в таблицях 3–6. Нехай питома вартість установленого обладнання ВЕУ – 1,5 тис.Є/кВт (для малих – до 2,0 тис.Є), а ЕЛ – 16 тис.Є за продуктивність 1 нм^3/год. Приймаємо термін експлуатації обладнання 20 років, тобто щорічні амортизаційні відрахування становитимуть 5% від суми капіталовкладень, та ще 1% – експлуатаційні витрати (світова практика). Отже, річна вартість експлуатації обладнання – на рівні 6% його вартості, або для ВЕУ становитиме 90 Є/кВт (для малих ВЕУ до 120 Є/кВт), для ЕЛ – приблизно 950 Є за продуктивність 1 нм^3/год, або 240 Є/кВт.

Таблиця 7.

Вартісні показники для ВЕУ 0,75 кВт, ЕЛ 0,2 нм^3/год
(до табл. 3)

Кількість ВЕУ	1	2	3	4	5
Витрати, Є/рік	310	430	550	670	790
Собівартість водню, Є/нм^3	1,22	0,87	0,81	0,82	0,87
Вартість ел. енергії, Є/рік	0	1,0	5,5	13,4	23,5
Остаточна собівартість H_2, Є/нм^3	**1,22**	**0,86**	**0,80**	**0,81**	**0,84**

Таблиця 8.

Вартісні показники для ВЕУ 8 кВт, ЕЛ 0,2 нм^3/год
(до табл. 4)

кількість ЕЛ / кількість ВЕУ		1	2	3	4
1	Витрати, Є/рік	1030	1220	1410	1600
	с/в водню, Є/нм^3	1,53	1,48	1,42	1,51
	ел. енергія, Є/рік	54	24	12	7
	остаточна с/в водню	**1,45**	**1,45**	**1,40**	**1,51**
2	Витрати, Є/рік	1870	2060	2250	2440
	с/в водню, Є/нм^3	2,01	1,53	1,44	1,48
	ел. енергія, Є/рік	153	108	85	65
	остаточна с/в водню	**1,84**	**1,45**	**1,38**	**1,44**
3	Витрати, Є/рік	2710	2900	3090	3280
	с/в водню, Є/нм^3	2,47	1,80	1,53	1,45
	ел. енергія, Є/рік	590	450	165	135
	остаточна с/в водню	**1,93**	**1,52**	**1,44**	**1,39**

Таблиця 9.

Вартісні показники для ВЕУ 8 кВт, ЕЛ 1,0 нм^3/год
(до табл. 5)

кількість ЕЛ / кількість ВЕУ		1	2	3	4
1	Витрати, Є/рік	1800	2640	3480	4320
	с/в водню, Є/нм^3	1,62	1,37	1,42	1,46
	ел. енергія, Є/рік	4	45	117	190
	остаточна с/в водню	**1,62**	**1,35**	**1,38**	**1,40**
2	Витрати, Є/рік	2760	3600	4440	5280
	с/в водню, Є/нм^3	2,35	1,62	1,46	1,37
	ел. енергія, Є/рік	0	8	51	91
	остаточна с/в водню	**2,35**	**1,62**	**1,44**	**1,35**

Таблиця 10.

Вартісні показники для ВЕУ 600 кВт, ЕЛ 6,0 нм^3/год (до табл. 6)

Кількість модулів	1	2	3	4	…	10
Витрати, Є/рік	59700	65400	71100	76800		111000
с/в водню, Є/нм^3	1,95	1,51	1,43	1,39		1,63
ел. енергія, Є/рік	10190	7090	5520	4170		1070
ост. с/в водню	**1,62**	**1,35**	**1,32**	**1,32**		**1,62**
ел. енергія по «ЗТ», Є/рік	17030	11860	9220	6970		1780
ост. с/в водню по «ЗТ»	**1,58**	**1,33**	**1,31**	**1,31**		**1,61**

Вплив надлишкової електроенергії в даному випадку більш помітний, оскільки при зростанні абсолютного обсягу споживаної енергії зростає її тариф, отже і обсяг заощаджених коштів.

"Зелений" тариф на електроенергію встановлюється для виробників, що мають відповідну ліцензію та відповідають встановленим критеріям. У випадку установок потужністю до 600 кВт розмір ЗТ мало відрізняється від звичайного, і його вплив на собівартість водню незначний (див. табл. 10). Отже, враховувати його є сенс лише для досить потужних ВЕУ.

Як бачимо, для малопотужних ВЕУ з малою стартовою швидкістю, що важливо при незначному вітрі, найкраще співвідношення потужностей спостерігалося при трьох ВЕУ по 0,75 кВт та одному ЕЛ 0,8 кВт (0,2 нм^3), тобто співвідношення потужностей на рівні 3:1. Для ВЕУ потужністю 8 кВт оптимальне співвідношення дві ВЕУ до трьох ЕЛ, або по потужності 6:1; у випадку ЕЛ 4 кВт (1,0 нм^3) оптимальне співвідношення 4:1. Стрибкоподібна зміна співвідношень викликана модульним принципом вибору обладнання – його потужність не може змінюватися плавно при обраних типорозмірах. Для потужних ВЕУ (600 кВт) оптимальним виявилося співвідношення 6:1; однак при продажу решток електроенергії за "зеленим" тарифом частку ЕЛ можна зменшити до рівня 8:1, з тенденцією подальшого зниження при зростанні тарифу.

Дані результати отримано для площадки з досить низьким вітровим потенціалом. В Україні існують території з середньорічною швидкістю вітру вищою за розглянуті вище 2,5 м/с. Для оцінки впливу вітрового потенціалу на собівартість водню використаємо умовну площадку з заданою середньорічною швидкістю вітру, розподіл імовірності якої описується функцією Вейбула. В якості обладнання розглядаємо умовні потужності з зазначеними вище вартісними показниками, а енергетичні характеристики ВЕУ пристосовані до малих або до великих швидкостей вітру, як у розглянутих вище. Так, для потужних ВЕУ при швидкості вітру понад 5 м/с оптимальне співвідношення потужностей ВЕУ до ЕЛ лишається на рівні 6:1 при малому та середньому тарифі на електроенергію; собівартість водню при цьому становить 0,6 Є/нм^3 без урахування продажу електроенергії та 0,4 Є/нм^3 з урахуванням, з тенденцією до зниження при зростанні середньої швидкості вітру. При високих тарифах (понад 0,06 Є/кВт.год) стає прибутковішим реалізувати електроенергію, тобто оптимальне співвідношення наближається до нульових потужностей ЕЛ. Для малих ВЕУ з низькою стартовою швидкістю вітру (типу ВЕУ-075) собівартість водню знаходиться на рівні 0,33 Є/нм^3, а оптимальне співвідношення потужностей – 3:1. При зростанні середньої швидкості вітру до 7 м/с собівартість водню знижується до 0,25 Є/нм^3, а співвідношення зміщується до 2:1. Вплив тарифу на електроенергію при загальних малих виробітках незначний.

Загалом рівень собівартості водню співмірний з аналогічними зарубіжними результатами для автономних систем. Якщо в цілому кращі показники демонструють варіанти системи з більш потужним обладнанням, то застосування спеціальних ВЕУ, розрахованих на малі швид-

кості вітру, дозволяє досягти конкурентоздатних вартостей водню; ціна електроенергії при цьому є малозначимою.

Як свідчать наведені розрахунки, при відповідних цінових показниках та вітровому потенціалі можливо сформувати систему з вітроелектричних установок та електролізерів, для якої співвідношення потужностей зазначеного обладнання забезпечить мінімальну собівартість водню як кінцевої продукції. Зрозуміло, за інших вартостей, умов експлуатації та тарифної політики ці співвідношення будуть змінюватися, але існування оптимуму підтверджується математичною моделлю системи.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. *Розробка математичних моделей сумісної роботи вітроустановки і електролізера для отримання водню: Звіт про НДР (пром.) / Інститут відновлюваної енергетики НАН Укр.: керівн. С.О. Кудря ; викон.: Ю. П. Морозов [та ін.]. – К., 2011. – 57 с.*

2. *K.W.Harrison, G.D.Martin, T.G.Ramsden, W.E. Kramer, F.J. Novachek. The Wind-to-Hydrogen Project: Operational Experience, Performance Testing, and Systems Integration Technical Report NREL/TP-550-44082.- 2009.- 95p.*

3. *G. Saur, C. Ainscough. U.S. Geographic Analysis of the Cost of Hydrogen from Electrolysis. Technical Report NREL/TP-5600-52640.- 2011.- 18 p.*

4. *G.Murat. Hydrogen generation from small-scale wind-powered electrolysis system in different power matching modes. Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering, Nigde University. Turkey. – 2010. – 10 p.*

5. *Розробка математичних моделей сумісної роботи вітроустановки і електролізера для отримання водню: Звіт про НДР (пром.) / Інститут відновлюваної енергетики НАН Укр.: керівн. С. О. Кудря ; викон.: Ю. П. Морозов [та ін.]. – К., 2013. – 44 с.*

6. *В.В. Соловей, А.А. Шевченко, И.А. Воробьева, В.М. Семикин. Использование газопоглощающего электрода в электрохимической системе получения водорода и кислорода высокого давления // Совершенствование турбоустановок методами математического и физического моделирования: Сб. научн. трудов. – Харьков, 2013. – С. 28-35.*

7. *S.Shaw, E.Peteves. Exploiting synergies in European wind and hydrogen sectors: A cost-benefit assessment. International Journal of Hydrogen Energ, 33 (2008) p. 3249–3263.*

ОТРИМАННЯ ВОДНЮ У ФОТОЕЛЕКТРОХІМІЧНІЙ СИСТЕМІ НА ОСНОВІ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ ЕЛЕКТРОДІВ ТА СПЛАВІВ ТИПУ AB_5

Одним з перспективних способів отримання водню є фотоелектрохімічний (ФЕХ) розклад води під дією сонячного світла. Водень, що отримують ФЕХ-способом, є дуже чистим і не вимагає додаткової очистки для його використання. Міністерство енергетики США розробило і опублікувало Багаторічний план досліджень у сфері виробництва водню в рамках програми ,,Водень, паливні комірки та технологія інфраструктури" на період до 2018 року [1]. Окрема глава у цьому плані присвячена ФЕХ методам отримання водню. В ній говориться, що метою розробок є досягнення ефективності 10 % і створення промислового устаткування з ефективністю 8 % та невеликою вартістю. Для підвищення ефективності виділення "сонячного" водню з води з використанням напівпровідникових електродів на даний час проводяться дослідження двошарових та багатошарових гетероструктур та композитів, тандемних фотоелектродів з напівпровідників, які мають різну ширину забороненої зони та варізонних напівпровідникових структур, а також модифікованих оксидів металів шляхом їх допування як металевими, так і неметалевими домішками та інш [2-4]. Були досліджені багато напівпровідникових матеріалів, але жоден з них не мав усіх необхідних якостей. Тим не менше, на даний час роботи у цьому напрямку активно продовжуються. Таким чином, можна зробити висновок, що проблема отримання водню ФЕХ- способом є актуальною, але для її вирішення треба подолати кілька перешкод, основною з яких є низька ефективність процесу.

Важливою особливістю фотоелектрохімічних систем є можливість акумулювати отриманий водень на катоді, минаючи стадію одержання газоподібного водню. Для цього перспективно використати в якості катоду сплави, що утворюють сполуки з воднем – металогідриди (МН) [5,6]. Перевагою таких сплавів є те, що протікання реакції переносу заряду з подальшим поглинанням водню реалізується за більш анодними потенціалами і з більшими швидкостями, ніж виділення водню на Pt електроді [7]. Тому такий процес перебігає зі значно меншою перенапругою та дозволяє використати напівпровідники з найбільш оптимальною забороненою зоною (1,2÷1,7 еВ) для поглинання сонячного спектру [8]. Такі сплави забезпечують тривале зберігання водню для його подальшого використання, наприклад, у паливних комірках та інш. Фотоелектрохімічні системи з напівпровідниковими анодами, чутливими до видимого спектру сонячного світла, та катодами, що ефективно поглинають водень, представляють собою новий напрямок у створенні систем для одержання та акумулювання "сонячного" водню.

Тому об'єктами дослідження було вибрано напівпровідникові електроди на основі сполук типу $A^{II}B^{VI}$, а також сформовані нанокомпозити та гетероструктури на основі напівпровідникових оксидів, сульфідів та селенідів металів (Ti, Zn, Cd та ін.), відновленого оксиду графена; воденьадсорбуючі сплави типу AB5 (на основі $LaNi_5$); нанокомпозити на основі вуглецевих нанотрубок і відновленого оксиду графена (ВОГ) з каталітично модифікованою поверхнею.

Найбільш простими та технологічними методами отримання тонких напіпровідникових плівок є хімічне, електрохімічне та механічне нанесення напіпровідників на провідну поверхню. Для отримання високочутливих плівкових фотоелектродів необхідно забезпечити високу адгезію та високопровідний омічний контакт напівпровідникового шару до провідної основи, а також звести до мінімуму рекомбінаційні процеси на поверхні та в товщі напівпровідникового матеріалу. Для цього використовують різні види поверхневої обробки провідної основи, легування поверхні та товщі напівпровідникового матеріалу, а також різні способи травлення та модифікування його поверхні, термічна обробка отриманих фотоелектродів та ін.

1. Отримання тонкоплівкових фотоанодів

Аналізуючи попередній досвід та аналіз літературних данних, було вибрано деякі методи синтезу напівпровідникових плівок та підготовки провідної підкладки, а також методи каталітичної активації плівок та її поверхні.

1.1. Підготовка провідної підкладки

Підготовка підкладки виконувалось в декількох варіантах.

Титанову фольгу ВТ1-0 знежирювали ацетоном та:

- Травили в 5% розчині HF протягом 10÷30 с.
- Анодно поляризували при 36 В у 0,5 М H_2SO_4 протягом 4÷5 годин, після відпалювали 2 години на повітрі при 500 °С.
- Анодно поляризували при 20 В у 0,5 М H_2SO_4 з 0,1% NaF протягом 30 хв., після відпалювали 2 години на повітрі при 500 °С.
- Анодно поляризували при 40 В у гліцериновому розчині з 30% H_2O та 1,5% NH_4F (за масою) протягом 10÷15 хв., після відпалювали 3 години на повітрі при 530 °С.

– Анодно поляризували при 40 В у етиленгликолевому розчині з 5% H2O, 0,5% NH_4F та 0,25% трилон Б (за масою) протягом 10÷15 хв., після відпалювали 3 години на повітрі при 530 °С.

Анодування титанової фольги у розчинах з фторидами призводить до формування на поверхні нанотрубок TiO_2 (NT-TiO_2) d = 50÷100 нм та висотою 200÷300нм.

1.2. Синтез напівпровідникових плівок

Електрохімічне осадження

Отримання плівок CdSe даним методом виконувалось з сірчанокислого електроліту в декількох варіантах:

1. Електроосадження проводили з розчину: 0,7 М H_2SO_4, 5 мМ H_2SeO_3, 25 мМ $CdSO_4$ при потенціалі Е = -625 мВ (відн. ХСЕ) протягом 30÷40 хв. Електроди відпалювали у повітряній атмосфері при 470÷530 °С протягом 30 хв., після поверхня активувалась у водному розчині: HCl – 180 г/л, HNO_3 – 17 г/л протягом 4–5 сек. за кімнатної температури.

2. Електроосадження проводили з розчину: 2 М H_2SO_4, 30 мМ H_2SeO_3, 0,1 М $CdSO_4$ методом внутрішнього електролізу з Cd-протиелектродом протягом 13÷25 хв. Електроди відпалювали у повітряній атмосфері при 490÷500 °С 30 хв., після чого поверхня активувалась у водному розчині 0,5 М CrO_3 15 сек. за кімнатної температури.

Механічне осадження

Отримання плівок CdSe даним методом виконувалось з суспензії порошку CdSe наступного складу: CdSe – 10 мас.ч., $ZnCl_2$ – 1 мас.ч., ацетон – 30 мас.ч. або на 1 г CdSe та 0,25 г $CdCl_2$ додають 0,5 г водного розчину поліетиленгліколю (1% (мас.)). Вихідний порошок CdSe подрібнювався в кульовому млині з агатовими кулями 32 години, а потім оброблювався 2 години за допомогою ультразвукового диспергатора UD-11 (Techpan, Польща): частота коливань активатора 22 кГц, потужність 100 Вт.

Суспензію наносили на підкладку:

1. Розпиленням за допомогою аерографа.
2. Painting-методом.

Електроди відпалювали у повітряній атмосфері при 535 °С протягом 30 хв., після поверхня активувалась у водному розчині 0,5 М CrO_3 протягом 15 сек. за кімнатної температури.

1.3. Каталітична активація напівпровідникової плівки

Активація у розчині $ZnCl_2$

Напівпровідникові електроди занурювали у розчин 1 М $ZnCl_2$ на 5÷10 хв., далі промивали дистильованою водою та переносили у полісульфідний розчин (KOH:Na_2S:S= = 1:1:1) на 20÷30 хв.

Нанесення наночасток Pt

Наночастки Pt наносилися з водного розчину, що містить 3% H_2PtCl_6 і 0,2% ацетату свинцю (II), фотоелектрохімічним методом. Фотоанод замикали з платиновим електродом та занурювали їх у розчин. Далі фотоанод опромінювали світлом галогенової лампи 30÷60 с, потужність освітлення 16 мВ/см^2.

Нанесення наночасток Nb_2O_5

Наночастинки Nb_2O_5 на поверхню напівпровідникових електродів наносились фотоелектрохімічним методом з розчину водного електроліту на основі пероксополініобієвих кислот такого складу: $Nb_2O_5 \cdot xH_2O$ – 0.01 моль/л (в перерахунку на чистий Nb_2O_5); 20 мл/л р-ну 35% H_2O_2; H_2SO_4 до pH =3. Приготування цього електроліту відбувалось електрохімічним відновленням порошкоподібного Nb_2O_5 на титановому карманоподібному катоді в розчині 40% H_2SO_4 та 5% H_2O_2, густина струму 0,5÷1 А/см^2.

Введення в масу напівпровідника оксиду графена.

З метою збільшення фотокаталітичної активності напіпровідникових плівок в сузпензію CdSe додавали 0,19 ÷ 2,42% масс. оксиду графена (стосовно маси CdSe).

1.4. Синтез металл-гідридних електродів

В якості воденьсорбуючих електродів використовувались сплави La-Ni-Al-Mn різного складу та з різними струмопровідними добавками. Виготовлялось два типи електродних матеріалів:

1. Наважку ~ 0.2 г суміши сплавів ($LaNi_{4,5}Mn_{0,5}$ + +$LaNi_{4,5}Al_{0,5}$) з додаванням сажі (PureBlack 205) і багатостінних вуглецевих нанотрубок (MERC, d = 100÷150 нм) перемішували та сушили при 60÷70 °С протягом 18 годин. Далі в охолоджену суміш додавали політетрафторетиленову емульсію (Ф-4Д) та пресували в пігулки (d = 10мм, h = 1мм), армовані нікелевою сіткою, під тиском 7÷8 т/см^2.

2. Воденьсорбуючий порошок отримували газовим розпилом сплаву в інертній атмосфері. Наважку порошку (фракція 150÷300 мкм) ~ 0.08 г змішували з порошком міді у ваговому співвідношенні 1:3 та пресували в пігулки (d = 8мм, h = 1мм), армовані нікелевою сіткою, під тиском 7÷8 т/см^2.

2. Лабораторні дослідження напівпровідникових електродів

У лабораторних умовах було встановлено, що формування шару нанотрубок TiO_2 призводить до збільшення ефективності збирання носіїв заряду на NT-TiO_2/CdSe електродах за рахунок збільшення потенціалу пласких зон, який визначає величину електричного поля біля поверхні напівпровідника та впливає на швидкість поділу фотогенерованих носіїв і тим самим зменшує рекомбінацію в області просторового заряду (ОПЗ). Величина темнового катодного струму, виміряна на отриманих фотоелектродах у полісульфідному електроліті, не перевищує 5×10^{-6} А/см^2.

Наявність цинку або його сполук на поверхні після активації у $ZnCl_2$ було доведено за допомогою рентгенівської фотоелектронної спектроскопії. Спектри показали, що положення максимуму РФС-спектра остовних Zn^{2p}-електронів зразка, модифікованого $ZnCl_2$, відповідає значенню $E_{св}$=1022,4 еВ. Виходячи з літературних даних [9,10], РФС-спектр остовних Zn^{2p}- електронів цього зразка являє собою суперпозицію спектрів цинку в зарядовому стані 0 і +2. Положення максимуму РФС-спектра остовних Zn^{2p}-електронів зразка, що додатково обробляли в полісульфідному розчині, у шкалі енергій зв'язку відповідає значенню Есв = 1022,8 еВ, а положення максимуму РФС-спектра остовних S^{2p}-електронів для сірки відповідало значенню Есв = =160,6 еВ. Ці дані свідчать про те, що на поверхні зразків також утворюється ZnS. Отже, наночастинки, нанесені на поверхню

напівпровідника, утворюють гетероструктури CdSe-ZnS, які змінюють властивості поверхні.

Отримано, що модифікування поверхні Pt приводить до збільшення фотоструму електрода у точці максимальної віддачі потужності та фактора заповнення вольтамперної характеристики (ff) електрода на 15÷20%. Модифікування поверхні CdSe електродів у $ZnCl_2$ також приводило до збільшення струму короткого замикання та напруги холостого ходу комірки 10÷20%.

Встановлено, що модифікування поверхні напівпровідникового електроду наночастинками Nb_2O_5 призводить до збільшення навантажувальних параметрів NT-TiO_2/CdSe-електрода на 10 ÷ 20 % та зменшує релаксаційні процеси пов'язані з адсорбційно-дифузійними процесами на поверхні електрода [Рис. 1].

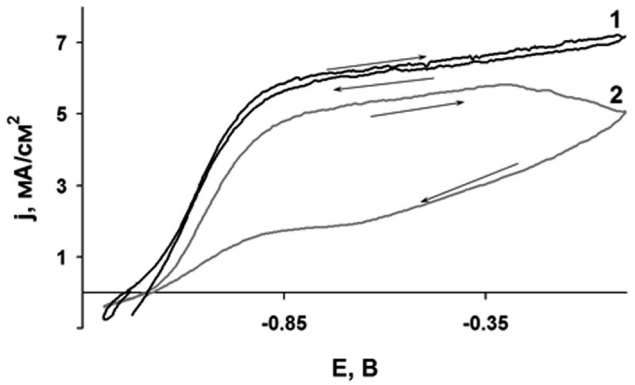


Рис. 1. Залежність щільності фотоструму j від потенціалу E для вихідного NT-TiO_2/CdSe- електрода (2) і модифікованого Nb_2O_5 (1) у розчині 1M Na_2S + 1M KOH. Потужність освітлення 16 мВт/см²

Встановлено, що введення до складу композита NT-TiO_2/CdSe відновленого оксиду графена сприяє поглинанню світла й приводить до поліпшення його характеристик на 25÷30 % за рахунок кращого поділу електронно-діркових пар і, як наслідок, зменшення втрат фотогенерованих носіїв заряду на рекомбінацію. Визначено оптимальну кількість модифікуючої добавки оксиду графену – 1,16 % мас., при якій максимальне V_{xx} 0,6 В, $I_{кз}$ 6 мА/см².

Таким чином, вплив модифікування поверхні частинками металів і напівпровідників на процеси рекомбінації можна пояснити тим, що вони осаджуються переважно на активні поверхневі центри, які є центрами рекомбінації або захоплення носіїв заряду, і нейтралізують дію цих центрів. При цьому значення фотопотенціалу та максимальної величини квантового виходу фотоструму, отримані на модифікованих напівпровідникових фотоелектродах, свідчать про перспективність застосування вивчених електродів у якості фотоанодів для фотоелектрохімічних перетворювачів сонячної енергії.

3. Натурні дослідження напівпровідникових електродів

Дослідження проводились у фотоелектрохімічній комірці з використанням метал-гідридних сплавів у якості катоду у лужному електроліті та фоточутливий анод, на основі халькогенідних сполук кадмію, у сульфід-полісульфідній редокс-системі, розділених іон-провідною мембраною [11,12]. Використовувались три типи фотоелектрохімічних комірок (ФЕХК). Перша, для фотоелектродів малої площі (до 3 см²), фторопластова комірка з розділеними катодним та анодним відсіками іонообмінною мембраною МФ-4СК, з вбудованим ртутно-окисним електродом порівняння. Та дві, для фотоелектродів великої площі (до 20 см²), поліметилметакрилатні комірки з аналогічним розділенням електродних відсіків. У корпусі комірок вбудовано цинковий електрод порівняння [Рис. 2]. Фотоелектроди для всіх комірок розміщувалися в анодному відсіку, заповненому лужним розчином сульфіду натрія (1M KOH + 1M Na_2S), а воденьсорбуючі електроди – у катодному відсіці, заповненому розчином лугу (30% KOH).

Розроблений та випробуваний сонячний трекер для даних комірок [Рис.2], призначений для відслідковування зміщення Сонця, з метою отримати максимальне значення ККД від сонячних елементів. Трекер складається з двох сенсорів-фоторезисторів, контролера (Arduino), а також рухомої платформи з сервоприводом. На платформі розташована фотоелектрохімічна комірка. Випробувано перший варіант автоматичної системи вимірювань та запису даних з використанням регістратора даних USB-2019, а також цифрового мультиметра BM251 з USB виходом.

Проведені випробування фотоанодів різної площі, отриманих різними методами формування фоточутливого напівпровідникового шару, які працюють сумісно з катодами, сорбуючими водень. Способи одержання фотоелектродів представлені в таблиці 1.

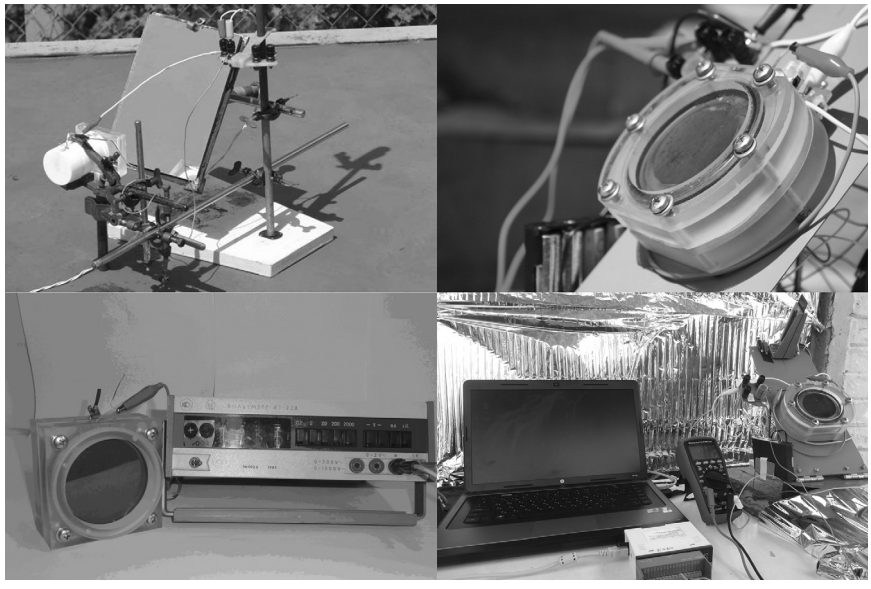


Рис. 2. Фотоелектрохімічні комірки для отримання водню

У якості катодів для ФЕХ комірки були використані сполуки, склад та спосіб отримання яких представлений в таблиці 2.

Випробування ФЕХ комірок проводилось у реальних умовах освітлення спільно з к.х.н. Щербаковою Л.Г., Сподарик М.І. та Кравчуком Д.М. (ІПМ НАНУ).

Результати дослідження роботи ФЕХ комірки з різними парами анод-катод наведені в таблиці 3.

Встановлено, що фотоелектрохімічний процес акумулювання "сонячного" водню композитними катодами більш ефективний у порівнянні з процесом його виділення на платині.

Показано, що введення в структуру напівпровідникової плівки CdSe оксиду графена призводить до стабільної поляризації металгідридних катодів (- 1,2 В ÷ 1,22 В (ХСЕ)), що підвищує ефективність процесу акумулювання "сонячного" водню воденьсорбуючими катодами.

Було встановлено, що загальний ККД фотоперетворення був обмежений лише ефективністю напівпровідникового фотоанода, де 95÷100% генерованого струму витрачається на накопичення водню катодом, і становив 4÷5%.

Також для матеріалу катода були випробувані нанокомпозити на основі вуглецевих нанотрубок і ВОГ з мо-

Таблиця 1.

Методи виготовлення CdSe фотоелектродів

№	S, см^2	Спосіб виготовлення
A1	3.0	Розпилення на анодовану підкладку.
A2		Розпилення на підкладку з нанотрубками TiO_2.
A3		Електроосадження на підкладку з нанотрубками TiO_2.
B1	3.0	Розпилення на підкладку з нанотрубками TiO_2.
B2		Розпилення на не відпалену підкладку з нанотрубками TiO_2.
B3		Внутрішній електроліз (р-н з 0,012 моль Se) на травлену підкладку з трикратною обробкою CrO_3 і $ZnCl_2$
B4		Внутрішній електроліз (р-н з 0,011 моль Se) на травлену підкладку з трикратною обробкою CrO_3 і $ZnCl_2$
B5		Внутрішній електроліз (р-н з 0,01 моль Se) на травлену підкладку з трикратною обробкою CrO_3 і $ZnCl_2$
B6		Внутрішній електроліз (р-н з 0,007 моль Se) на травлену підкладку з трикратною обробкою CrO_3 і $ZnCl_2$
C1 C2 C3	3.0	Двошарове покриття CdSe painting-методом.
C4		Двошарове покриття CdSe painting-методом з додаванням ОГ.

Таблиця 2.

Склад та методи виготовлення катодів

№	Характеристики катодів			
	Склад (мас.%)	S, см^2	C, мА·г/г	Технологія отримання
K1	89% ($LaNi_{4.5}Mn_{0,5}$ + $LaNi_{4.5}Al_{0,5}$) + 1% вугл. нанотрубки + 7% наносажа + 3% ПТФЕ	1, 6	310÷320	Холодне пресування порошку в армовані нікелевою сіткою пігулки
K2	89% ($LaNi_{4.5}Mn_{0,5}$ + $LaNi_{4.5}Al_{0,5}$) + 3% вугл. нанотрубки + 5% наносажа + 3% ПТФЕ	1, 6	310÷320	
K3	93% ($LaNi_{4.5}Mn_{0,5}$ + $LaNi_{4.5}Al_{0,5}$) + 1% вугл. нанотрубки + 3% наносажа + 3% ПТФЕ	1, 6	225÷232	
K4	25% суміші сплавів ($LaNi_{4.5}Mn_{0,5}$ + $LaNi_{3.5}Al_{0,7}Mn_{0.8}$) + 75% $Cu_{пор.}$	1, 0	320	

Таблиця 3.

Дані проведення випробувань різних пар фотоанод – катод у ФЕХ комірці

Позначення електродів		Характеристики ФЕХ комірки						Потужність світла**, мВт/см^2
		Відношення $S_{ан}/S_к$	Фотострум*, мА	Густина струму, мА/см^2		Потенціал, В		
анод	катод			анод	катод	анод	катод	
A1	K1	1.86	3, 58	1, 193	2, 240	-0, 962	-0, 923	80, 7
	K2		2, 60	0, 867	1, 625	-0, 950	-0, 921	83, 7
A2	K2	1.86	2, 37	0, 790	1, 481	-0, 944	-0, 918	76, 0
	K1		2, 24	0, 747	1, 400	-0, 942	-0, 918	84, 8
	Pt	1.75	0, 68	0, 227	0, 340	-0, 984	-0, 978	86, 0
A3	K2	1.86	2, 86	0, 953	1, 788	-0, 955	-0, 924	89, 7
	Pt	1.75	0, 92	0, 307	0, 575	-1, 010	-0, 998	76, 0
B1	K3	1.69	2, 7	0, 900	1, 688	-0, 962	-0, 980	79, 2
B2			2, 5	0, 833	1, 563	-0, 944	-0, 918	76, 0
B3			3, 3	1, 100	2, 063	-1, 000	-0, 980	77, 2
B4			2, 2	0, 733	1, 375	-0, 976	-0, 950	75, 8
B5			1, 8	0, 600	1, 125	-0, 970	-0, 960	78, 2
B6			3, 6	1, 200	2, 250	-1, 027	-0, 990	79, 0
C1	K4	2.7	4, 2	1, 400	4, 2	-1, 060	-1, 030	79, 2
C2			3, 7	1, 233	3, 7	-1, 070	-1, 040	76, 0
C3			3, 0	1, 000	3, 0	-1, 080	-1, 050	77, 2
C4			5, 0	1, 667	5, 0	-1, 110	-1, 070	75, 8

* – максимальне значення струму.

** – інтенсивність сонячного потоку, що відповідає максимальному значенню фотоструму.

дифікованою Pt поверхнею. Електроди готовили пресуванням на нікелеву сітку 0,07 г/см^2 ацетиленової сажі з 25% вмістом політетрафторетилена й 0,02 г/см^2 ВОГ з 5% вмістом політетрафторетилена. Частки Pt на поверхню електродів наносили з розчину платинохлористоводневої кислоти. Як видно з [Рис. 3] отримані фотоаноди забезпечують виділення водню як на платині, так і на вуглецевих нанокомпозитах. Модифіковані наночастинками Pt вуглецеві матеріали дозволяють ефективно одержувати газоподібний водень у даній системі, а добавка ВОГ значно збільшує фотоелектрохімічні параметри напівпровідникової плівки.

3. Дослідження полісульфідних протиелектродів

На основі фотоелектрохімічної комірки з накопиченням водню нами розроблена повністю оборотна фотоелектрохімічна система, що використовує накопичений водень. Оборотність забезпечується введенням 3-го електрода у анодний простір фотоелекутрохімічної комірки, на який розряджається метал-гідридний електрод на основі сплавів AB5.

Необхідність введення 3-го електроду обумовлена тим, що на фотоелектроді на основі халькогеніда кадмія реакція відновлення полісульфід-іонів практично не протікає при потенціалі, що встановлюється на метал-гідридному електроді при відсутності освітлення.

Тому виникла потреба в ефективному протиелектроді, так як електроди з вуглецю та платини, використовувані для цієї мети, не дуже активні в полісульфідній окислювально-відновній системі.

Важливість протиелектрода у фотоелектрохімічній комірці (ФЕХК) може бути проілюстрована на [Рис. 4], який показує потенціостатичну вольтамперну характеристику обох фото- і протиелектрода. Верхня крива відповідає типовому CdSe електроду (нанесеного шляхом гальванічного осадження [13–16]) тоді як нижні криві, відповідають протиелектроду, який поляризується на 100 мВ при катодному струмі 10 мА (суцільна лінія), та ідеально поляризуючимуся протиелектроду, який має окисновідновний потенціал електроліту при будь-яких щільностях струму (пунктирна лінія). Розглянувши спочатку CdSe електрод, щодо ідеального протиелектрода, ми побачимо, що така комбінація забезпечує максимум потужності 2,96 мВт при 7,4 мА (I_{Pmax}) і 400 мВ (V_{Pmax}). Якщо протиелектрод поляризується, то при IPmax, вихідна напруга комірки падає до 327 мВ (V'_{Pmax}), а потужність складе 2,42 мВт. (Насправді, точка максимальної віддачі потужності трохи зміщується, але це зміщення не суттєво і тут буде проігноровано.) Це означає падіння потужності на 18%, що проявляється падінням фактора заповнення з 0,41 до 0,34.

Слід зазначити, що цей вид втрат часто залишається непоміченим або не береться до уваги, коли вихідна потужність ФЕХК розраховується з потенціостатичних вольтамперних кривих. Так як, будь-який вплив протиелектрода нейтралізується, тому виходить занадто завищена робоча характеристика комірки.

3.1. Отримання протиелектродів та їх характеристики

1. Електрод Cu_2S готували шляхом занурення латуні (70% Cu, 30% Zn) у полісульфідний розчин. Латунь поступово чорніє, утворюючи шар Cu_2S. Процес сульфідування може бути прискорений шляхом анодування латуні в полісульфідному розчині. Наявність цинку в сплаві надає механічну міцність електроду; чиста мідь в розчині полісульфіду швидко руйнується у всьому об'ємі міді у формі Cu_2S, в той час сульфідування цинку обмежено поверхнею, тим самим утримуючи Cu_2S в матриці, основною частиною якої є металевий цинк.

2. Також електрод Cu_2S готували шляхом занурення мідненої сітки з нержавіючої сталі у полісульфідний розчин. Мідь поступово кородує, утворюючи шар Cu_2S.

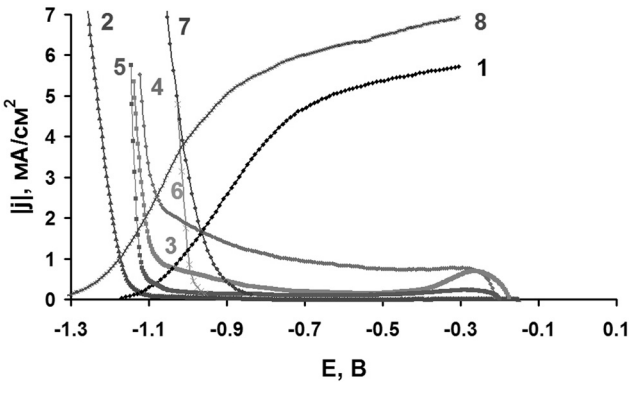


Рис. 3. Порівняльні вольт-амперні характеристики електродів. 1 – CdSe фотоанод – 1М KOH + 1M Na_2S (потужність сонячного світла 75 мВт/см^2, розгортання потенціалу – 2 мВ/с, відн. Ag/AgCl); 2 – Pt; 3 – багатошарові вуглецеві нанотрубки + Pt; 4 – ВОГ + Pt – 30% KOH; 5 – платинова чернь на нікелі; 6 – $LaNi_3Co_2$ катод; 7 – $LaNi_{4,5}Mn_{0,25}Al_{0,25}$ катод; 8 – CdSe фотоанод з 0,1 % (мас.) ВОГ (потужність світла – 16 мВт/см^2, розгортання потенціалу – 20 мВ/с, відн. Ag/AgCl)

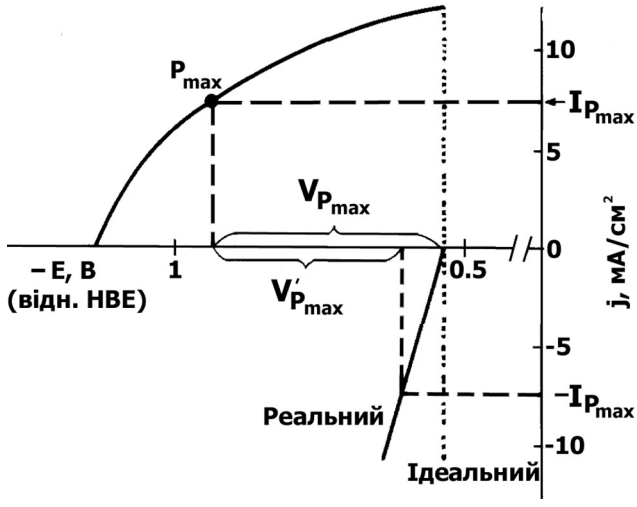


Рис. 4. Потенціостатичні ВАХ n-CdSe фотоанода з реальним протиелектродом та протиелектродом, що не поляризується. Pmax являє собою точку максимальної віддачі потужності на ВАХ освітленого CdSe. Пунктирна лінія – для ідеального протиелектрода (що не поляризується) і суцільна лінія – для реального протиелектрода

3. Електроди CoS готували пресуванням порошка CoS та порошків CoS і графіта з ПТФЕ емульсією на нікелеву сітку під тиском ~ 150 кг/см^2.

Для порівняння були випробувані такі електродні матеріали: нержавіюча стальна сітка, вуглеграфіт, титанова фольга ВТ1-0. На титановій фользі струми у вибраному диапазоні потенціалів не перевищували 50÷100 мкА в сульфідному та полісульфідному електролітах, а вуглеграфітовий електрод за електрокаталітичною властивістю подібний CoS у полісульфідному розчині та нержавіючій сталі у сульфідному розчині.

Електрокаталітична активність вивчених електродів в полісульфідному електроліті представлена на графіку в координатах струм – потенціал [Рис. 5].

Як видно з наведених вольт-амперних характеристик, найбільшою електрокаталітичною активністю володіє матеріал на основі Cu_2S. Найбільш важливою характеристикою протиелектрода для використання в фотоелектрохімічній комірці, як і для фотоелектрода, є довгострокова стабільність електрода. Стабільність розглянутих електродів дуже різна. Стабільність Cu_2S електродів на нержавіючій сітці дуже низька, механічне руйнування шару Cu_2S призводить до повного оголення поверхні сітки протягом 1÷4 тижнів. Чиста мідь розпадається в полісульфідних розчинах протягом короткого часу. Для латуні із співвідношенням Cu:Zn~70:30 (нормальна α-латунь) механічне руйнування уповільнено до такої міри, що не було виявлено змін електрохімічної активності поверхні після 6 місяців в полісульфідному розчині, хоча порошок Cu_2S дуже повільно осипається з електрода. Більшому уповільненню руйнування сприяє збільшення вмісту цинку в міді (який зменшує електрохімічну активність), або, можливо, використання іншого легируючого металу, а не цинку, який не стабільний у цих розчинах.

Було виявлено вплив Cu_2S електрода на CdSe-фотоелектрод. В ході прискорених вимирів (за високих густин струму) при використанні Cu_2S протиелектродів на поверхні CdSe формувалися синювато-чорні покриття. Аналіз показав, що осадом є CuS (ковелін). Були проведені виміри електрода Cu_2S з платиновим електродом в

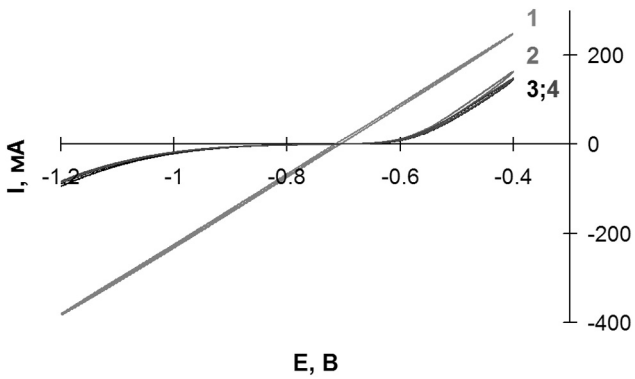


Рис. 5. Циклічні поляризаційні криві різних електродних матеріалів у електроліті 1М КОН, 1М Na_2S і 1М S при 20 °С (швидкість розгортки потенціалу 5 мВ/с): 1 – Cu_2S; 2 – CoS; 3 – CoS + C; 4 – нержавіюча стальна сітка (d = 0,3 мм; S = 0,069 см^2)

полісульфідному розчині. Платиновий електрод поляризували негативно, імітуючи фотоелектрод n-типу, а Cu_2S – позитивно. При напрузі між електродами ≥ 0,47 В утворювався чорний осад CuS на платиновому електроді після 24 год електролізу, а при меншій напрузі осад не простежувався після двох діб електролізу.

Наявність CuS на поверхні CdSe призводить до паразитного поглинання світла, утворення локального елементу (зворотна реакція) та втрати струму. Дезактивація фотоанодів становила, в найгірших випадках, ~ 40÷50% вихідної потужності. Видалення CuS з поверхні фотоанодів призводить до часткового відновлення вихідної активності.

CoS електрод не страждає від будь-якої механічної або електрохімічної нестійкості протягом декількох місяців, але за відсутності видимого ефекту на CdSe фотоелектроді, протягом деякого часу напруга холостого ходу комірки падає на 10÷15%.

Висновки

1. Електрохімічними та painting-методами з послідуючим відпалом сформовані плівкові фотоаноди на основі CdSe та NT-TiO_2/CdSe, які добре поглинають видиме світло. Показано, що модифікування поверхні отриманих електродів наночастинками оксиду ніобію (Nb_2O_5) приводить до покращення навантажувальних характеристик електрода та зменшує релаксаційні процеси, пов'язані з адсорбційно-дифузійними процесами на його поверхні.

2. Встановлено, що введення до складу нанокомпозитної плівки NT-TiO_2/CdSe оксиду графена сприяє поглинанню світла й приводить до підвищення ефективності фотоперетворення на 25–30 %.

3. Показана сумісність одержаних метал-гідридних катодів на основі композитних інтерметалідних сплавів з струмопровідними добавками, у парі з дослідженими фотоанодами, модифікованих оксидом графена. Встановлено, що введення в структуру напівпровідникової плівки CdSe оксиду графена призводить до стабільної поляризації металгідридних катодів (- 1,2 В ч – 1,22 В (ХСЕ)), що підвищує ефективність процесу акумулювання "сонячного" водню воденьсорбуючими катодами.

4. Встановлено, що при освітленні отриманих фотоанодів (16 мВт/см^2) у парі з композитними катодами генеруються наступні значення струмів: для Pt (0,2 мА/см^2); для багатошарових вуглецевих нанотрубок з Pt (0,8 мА/см^2); для відновленого оксиду графена з Pt (1,8 мА/см^2). Характеристики композитних катодів у реакції виділення водню перевищують значення на гладкій платині. Одержані катоди перспективні для використання у фотоелектрохімічній комірці для одержання водню. К.К.Д. комірки для фотоанодів площею 3 см^2 склав 4÷5%.

5. На основі фотоелектрохімічногї комірки розроблена повністю оборотна фотоелектрохімічна система (фотоакумулятор), що використовує накопичений водень. Оборотність забезпечується введенням 3-го електроду на основі Cu_2S, на який розряджається воденьсорбуючий електрод.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. *U.S. Department of Energy Efficiency and Renewable Energy. Hydrogen, Fuel Cells and Infrastructure Technologies Program – Multi-Year Research, Development and Demonstration Plan; 2007. http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/mypp/*

2. *Bak T., Nowotny J., Rekas M. and et.al. Photoelectrochemical hydrogen generation from water using solar energy. Materials-related aspects // International J. Hydrogen Energy – 2002. – **27**, No. 10. – P. 985–1111.*

3. *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**, No. 2. – P. 131–144.*

4. *Fujishima A., Zhang X., Tryk D.A. Heterogeneous photocatalysis: From water photolysis to applications in environmental cleanup // International J. Hydrogen Energy – 2007. – **32**, No. 14. – P. 2664–2672.*

5. *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.*

6. *Wang G.T., Tu J.P., Wang X.L. and et.al. Photochargeability of $SrTiO_3$/Ni/hydrogenSrTiO3/Ni/hydrogen storage alloy electrode in KOH solution // International J. Hydrogen Energy – 2007. – **32**, No. 15. – P. 3586–3591.*

7. *Akuto K., Sakurai Y. A photorechargeable metal hydride/air battery // J. Electrochem. Soc. – 2001. – **148**, No. 2. A121-A125.*

8. *Плесков Ю.В. Фотоэлектрохимическое преобразование солнечной энергии. – М.: Химия, 1990. – 176 с.*

9. *Нефедов В.И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений: Справочник – Москва: Химия, 1984. – 256 с.*

10. *Practical Surface Analysis (2nd Ed.): Vol. 1: Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy / Eds. by D. Briggs and P.M. Seach. – Chichester: John Willey & Sons Ltd., 1990. – 826 p.*

11. *Solonin Yu.M., Kolbasov G.Ya., Rusetskii I.A. et al. Hydrogen Storage in Metal Hydride Under Action of Sunlight // Fuel Cell Technologies: State and Perspectives – 2005. – 202. – P. 193–198.*

12. *Shcherbakova L.G., Dan'ko D.B., Muratov V.B. et al. Metal hydride use for solar energy accumulation // Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials – 2007. – P. 699–706.*

13. *Русецкий И.А., Слободянюк И.А., Колбасов Г.Я. и др. Фотоэлектрохимическая система для получения и аккумулирования водорода под действием солнечного света // Вопросы химии и химической технологии. – 2011. № 4(2). – С. 155–157.*

14. *Слободянюк И.А., Русецкий И.А., Колбасов Г.Я. Фотоэлектрохимические свойства наноструктурированных фотоэлектродов TiO2/CdSe для систем получения водорода // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2012. – **3**, № 3. – С. 330–334.*

15. *Слободянюк И.А., Русецкий И.А., Данилов М.О. и др. Фотоэлектрохимические свойства модифицированных фотоанодов на основе нанотрубок TiO2 и халькогенидов кадмия для систем получения фотоводорода // Укр. хим. журн. – 2013. – **79**, № 5. – С. 51–55.*

16. *Слободянюк И.А., Русецкий И.А., Данилов М.О. и др. Фотоэлектрохимическая система для получения водорода на основе соединений типа $A^{II}B^{VI}$ и восстановленного оксида графена // Ученые записки Таврического национального университета им. В.И. Вернадского. Серия: Биология, химия. – 2013. – **26**, № 4. – С. 377–384.*

Розділ 2
ЗБЕРЕЖЕННЯ ВОДНЮ

ВПЛИВ ХІМІЧНОЇ, КРИСТАЛІЧНОЇ БУДОВИ ТА МОРФОЛОГІЇ МІКРОКРИСТАЛІВ ПОРИСТИХ КООРДИНАЦІЙНИХ ПОЛІМЕРІВ НА ЇХ СОРБЦІЙНУ ЄМНІСТЬ ПО ВІДНОШЕННЮ ДО ВОДНЮ

Водень є перспективним паливом, яке розглядається як альтернатива традиційним нафтопродуктам [1]. Наприклад, компанія Toyota розпочала серійне виробництво автомобілю, що використовує водень як паливо (водень зберігається в стисненому стані під тиском 70 атм) [2]. Перший у світі літак на водневому паливі (Ту-155) злетів 15 квітня 1988 року, але його серійне виробництво не було розпочато через невирішену проблему зберігання цього палива (в експериментальній моделі водень зберігався у зрідженому стані) [3]. Крім використання водню в двигунах внутрішнього згорання, перспективним є створення паливних елементів на основі водню, які можуть слугувати для живлення невеликих електронних пристроїв [4]. Проте, на відміну від рідких нафтопродуктів або пропан-бутанової суміші, водень є газом, який не може бути зріджений за кімнатної температури, оскільки критична температура водню дорівнює 33 К [5]. Широке використання водню як палива стримується проблемами його ефективного зберігання і потребує розробки методів створення його "портативного запасу". Такі методи можуть базуватися на генеруванні водню безпосередньо перед його використанням внаслідок хімічних реакцій (наприклад, розклад гідридів металів [6] або боранів [7], взаємодія металу з водою [8]), а також на використанні стисненого або адсорбованого водню. Переваги зберігання водню в стисненому (або адсорбованому) стані полягають, у першу чергу, у меншій експлуатаційній вартості такого способу – зменшення витрат може бути досягнуто завдяки можливості багаторазової заправки водню в "бак" без потреби у синтезі або регенерації вихідних речовин для хімічного генерування водню.

Таким чином, створення сорбентів, здатних оборотньо поглинати водень, є актуальною задачею для сучасної техніки і енергетики. Варто відмітити, що паливні елементи для портативних електронних пристроїв потребують набагато менших запасів водню у порівнянні з потужними двигунами транспортних засобів, тому розробка методів безпечного зберігання декількох грамів водню при низькому тиску є такою ж актуальною задачею, як і розробка методів зберігання цієї речовини в кілограмових кількостях під тиском, що використовується в найбільш поширених промислових балонах.

Сорбційна ємність пористих матеріалів різної природи по відношенню до водню звичайно корелює з величиною питомої площі поверхні (S) такого сорбенту [9–17] або, у випадку мікропористих речовин, з питомим об'ємом пор ($V_{мікро}$) [16,18]. Така кореляція виконується лише за умови, коли враховується максимальна сорбційна ємність речовини по відношенню до водню, тобто ємність на ділянці ізотерми адсорбції, що відповідає стану насичення. При цьому варто відмітити, що значення S та $V_{мікро}$ розраховуються за даними адсорбції азоту, аргону або іншої подібної речовини, розмір молекул яких перевищує розмір молекули водню [19]. Така невідповідність розміру молекул-зондів та молекули H_2 вносить деяку похибку у будь-які кореляції між структурно-сорбційними характеристиками сорбенту та значеннями сорбційної ємності по відношенню до водню, але в цілому закономірність є досить явною. Симуляція залежності сорбційної ємності по відношенню до водню від площі поверхні і об'єму пор може бути проведена з використанням рівняння, що одночасно враховує обидва ці параметри [10, 20], що дозволяє зробити висновки стосовно ролі адсорбції водню на поверхні або в об'ємі мікропор сорбента. Така симуляція може розглядатися лише як оцінка, оскільки при визначенні площі поверхні і об'єму пор за даними сорбції азоту або аргону в мікропористих сорбентах неможливо розділити, який газ сорбується саме на поверхні, а який – в порах, але її результати дозволяють прийти до висновку, що при збільшенні площі поверхні сорбенту внесок сорбції на поверхні стає домінуючим [10]. Навпаки, здатність ультрамікропористих зразків, розмір пор в яких близький до розміру молекули адсорбату, сорбувати водень не корелює з їх структурно-сорбційними характеристиками, визначеними за даними сорбції азоту [21].

Таким чином, для досягнення найвищої сорбційної ємності по відношенню до водню перспективно використовувати сорбенти з максимальною питомою площею поверхні. Серед пористих речовин різних класів, найбільшими значеннями S характеризуються пористі координаційні полімери (ПКП), зокрема, метал-органічні каркасні сполуки (МОК, що є підкласом ПКП, але такі системи обов'язково повинні мати органічні місткові ліганди і порожнини в полімерній сітці [22]). Теоретична межа величини S, що може бути досягнута у випадку ПКП, наразі оцінюється як 14600 $м^2/г$ [23]. В таблиці 1 наведено опубліковані дані для ряду ПКП, що характеризуються найбільшими значеннями величин S, визначеними експериментально за даними адсорбції азоту, відповідні формули лігандів наведено на рис. 1.

Таблиця 1.

Сорбційні характеристики ПКП з найбільшою сорбційною ємністю у відношенні водню

Сполука[1]	S_L, $м^2/г$	S_{BET}, $м^2/г$	V, $см^3/г$	u(H_2), % T = 77 K	u(H_2), % T = 298 K	Джерело
$[Cu_2(L7)]_n$ (DUT-49)		5476	2,91	14,2[2] (50 бар)	0,2[2] (50 бар)	28
$[Cu_3(L8)]_n$ (NU-100 / PCN-610)		6143	2,82	14,1[2] (70 бар)		29
$[Zn_4O(L2)(L5)_{4/3}]_n$ (MOF-210)	10400	6240	3,60	14,3[2]; 5,0[3] (35 бар)		28,30
$[Zn_4O(L2)(L10)_{4/3}]_n$ (DUT-32)		6411	3,16	14,2[2] (53 бар)		24
$[Zn_4O(L4)_2]_n$ (MOF-177)	5340	4500	1,89	11,2[2] (70 бар)		25
$[Zn_4O(L1)_3]_n$ (Zn-MOF-5)[4]	4400	3800	1,55	11,6[2] (170 бар)	2,3[2] (170 бар)	31
$[Zn_4O(L6)_2]_n$ (MOF-200)	10400	4530	3,59	7,1[3] (40 бар)		30
$[Zn_4O(L3)(L4)_{4/3}]_n$ (MOF-205)	6170	4460	2,16	6,6[3] (40 бар)		30
$[Cu_3(L5)]_n$ (NOTT-112)		3800	1,62	10,0[2] (77 бар)		32
$[Be_{12}(OH)_{12}(L4)_4]_n$	4400	4030	1,55	9,2[2] (100 бар)	2,3[2] (95 бар)	33
$[Be_4O(L1)_3]_n$ (Be-MOF-5)	4100	3500	1,44	5,3[3] (24 бар)		34
$[Zr_6O_4(OH)_4(L9)_3]_n$ (NU-1100)		4020	1,53	8,4[2] (65 бар)	1,2[2] (65 бар)	35

Примітки:

1. Молекули розчинника, що входять до складу сполук в сольватованому стані, не показано. SL – питома площа поверхні за Ленгмюром, SBET – питома площа поверхні за моделлю БЕТ, V – об'єм пор за даними сорбції азоту при 77 К.

2. Повна сорбційна ємність.

3. Надлишкова сорбційна ємність, що дорівнює різниці між кількістю (або масою) водню, який поглинувся сорбентом, та кількістю (або масою) водню, який би знаходився в об'ємі, що займає сорбент, якби адсорбції не було взагалі [36, 37]. Наприклад, для MOF-177 повна ємність 11 % відповідає надлишковій ємності 7,5 % [25].

4. В залежності від умов синтезу сполука характеризується SBET від 570 до 300 $м^2/г$ і сорбує від 1,3 до 8,0 % H2 за 77 К [31].

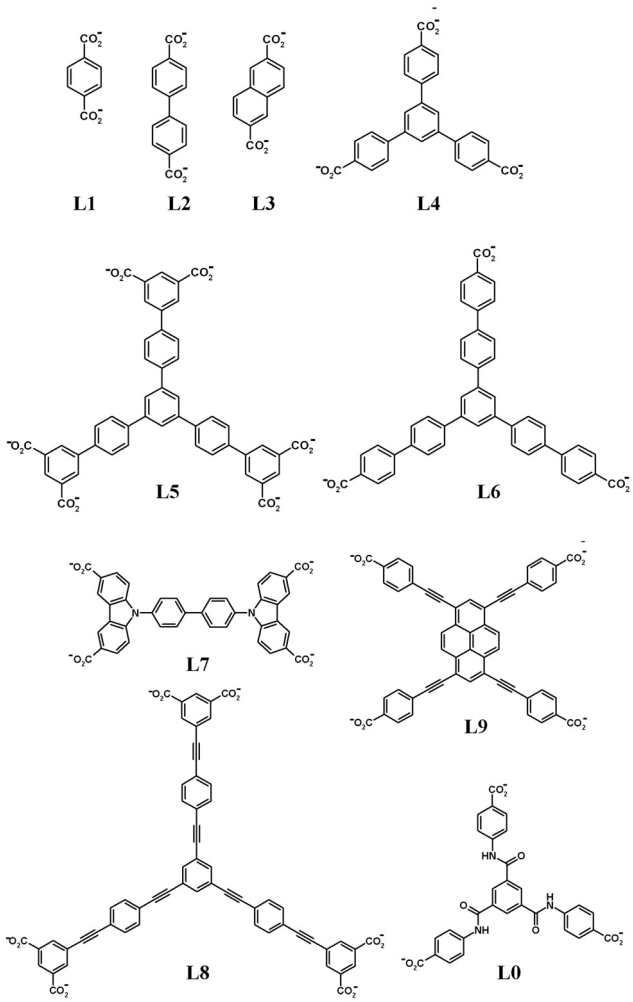


Рис. 1. Формули лігандів, що використовуються для синтезу ПКП з найбільшою сорбційною ємністю у відношенні водню.

Метою цієї роботи є систематизація матеріалу щодо сорбції водню ПКП та визначення факторів, що впливають на здатність таких систем адсорбувати водень.

Найбільші досягнуті на сьогодні значення сорбційної ємності ПКП у відношенні водню (u) становлять біля 14 вагових % за 77 К, або > 2 % за кімнатної температури (таблиця 1). Вказані в таблиці максимальні значення u за 77 К відповідають величинам об'ємної ємності на рівні 40–50 г/л (наприклад, DUT-32 – 44,9 г/л [24], MOF-177 – 48,3 г/л [25]).

Переважна більшість ПКП, що характеризуються найбільшими значеннями сорбційної ємності по відношенню до водню, синтезовано на основі органічних лігандів, синтез яких є досить складним. Відповідно, вартість таких сполук не може бути низькою навіть при масштабному виробництві. Проте, будь-який сорбент, використання якого дозволить зберігати в резервуарі більше водню, ніж в балоні такого ж об'єму, що не містить сорбента, за тих самих значень тиску і температури, має потенціал практичного застосування. Легко оцінити, що для цього має виконуватися нерівність $pc > 1$, де p – частка пор в сорбенті (відношення об'єму пор в зразку сорбента до об'єму такого зразка), а c – ступінь стиснення водню в порах (відношення густини водню в порах до густини газуватого водню за тих самих значень тиску і температури; c залежить від тиску). Проте, оскільки величина c має певне максимальне значення (ізотерми адсорбції водню при певному тиску виходять на насичення), більш коректним буде твердження, що використання сорбенту дозволятиме досягти певного значення сорбційної ємності за менших значень тиску у порівнянні з балоном без сорбенту (що також важливо, оскільки в такому випадку може бути зменшена товщина стінок балону і, таким чином, його маса). Очевидно, крім підвищення ємності резервуару, економічна доцільність використання сорбенту визначатиметься його ціною, часом роботи (у тому числі кількістю циклів адсорбції-десорбції, після яких ємність сорбенту залишатиметься на певному рівні) тощо.

Таблиця 2.

Сорбційні характеристики ПКП на основі триядерних фрагментів $Fe_2MO(Piv)_6$ та бі- або трипіридинових лігандів

Комплекс	$S_{БЕТ}$, $м^2/г$ а)	$V_{мікропор}$, $см^3/г$ а)	$u(H_2)_{max}$, % б)	Літ.
$[Fe_2NiO(Piv)_6(444py_3py)]_n$ в)	730	0,28	0,91	27
$[Fe_2NiO(Piv)_6(444py_3py)]_n$ г)	630	0,26	0,73	38
$[Fe_2CoO(Piv)_6(444py_3py)]_n$ г)	610	0,26	0,77	38
$[Fe_2NiO(Piv)_6(4\text{-ptz})]_n$ в)	730	0,29	0,93	38
$[Fe_2CoO(Piv)_6(4\text{-ptz})]_n$ в)	680	0,27	0,95	38
$[Fe_2NiO(Piv)_6(4\text{-ptz})]_n$ г)	690	0,28	0,85	38
$[Fe_2CoO(Piv)_6(4\text{-ptz})]_n$ г)	610	0,24	0,67	38
$[Fe_2NiO(Piv)_6(344py_3py)]_n$	430	0,16	0,51	39
$[Fe_2NiO(Piv)_6(334py_3py)]_n$	205	0,08	0,23	40
$[Fe_2NiO(Piv)_6(333py_3py)]_n$	130	0,05	0,13	40
$[Fe_2NiO(Piv)_6(3\text{-ptz})]_n$	190	0,08	0,34	40
$[Fe_2CoO(Piv)_6(3\text{-ptz})]_n$	150	0,05	0,33	40
$[Fe_2NiO(Piv)_6(bipy)_{1,5}]_n$	520	0,22	0,51	26
$[Fe_2CoO(Piv)_6(bipy)_{1,5}]_n$	273	0,11	0,22	26
$[Fe_2NiO(Piv)_6(dpe)_{1,5}]_n$	80	0,03	0,11	41
$[Fe_2CoO(Piv)_6(dpe)_{1,5}]_n$	49	0,02	0,13	41
$[Fe_2NiO(Piv)_6(bispe)_{1,5}]_n$	118	0,05	0,27	42
$[Fe_2CoO(Piv)_6(bispe)_{1,5}]_n$	133	0,05	0,24	42
$[Fe_2NiO(Piv)_6(NAPHpy_2py)]_n$	230	0,05	0,22	43
$[Fe_2NiO(Piv)_6(ANTRpy_2py)]_n$	340	0,12	0,40	44

Примітки:

а) розраховано з ізотерми адсорбції азоту при 78 К з точністю ±10 $м^2/г$. Vмікропор визначено за моделлю Дубиніна-Радушкевича з точністю ±0,01 $см^3/г$;

б) максимальне експериментально досягнуте значення при 78 К, 1 атм, з точністю ±0,01 %.

в) зразок отримано з диметилформаміду (див. пояснення в тексті);

г) зразок отримано з хлороформу (див. пояснення в тексті).

На основі триядерних півалатів $Fe_2MO(Piv)_6$ (M^{2+} = Ni або Co, а Piv^- = =півалат) та бі- або трипіридинових лігандів, формули яких наведено на рис. 2, нами отримано серію ПКП, здатних сорбувати водень (таблиця 2). Дослідження цих ПКП дозволило прослідити вплив структурних характеристик сорбенту на його здатність сорбувати водень в ряду сполук, що мають дуже близьку хімічну будову. В цих ПКП атоми азоту термінальних піридинових фрагментів лігандів (на відміну від "центральних" піридинових кілець) координуються до двох або трьох іонів металів в $Fe_2MO(Piv)_6$, що веде до утворення 2D сіток або 1D ланцюгів, відповідно [26, 27]. Таким чином, кожен фрагмент $Fe_2MO(Piv)_6$ зв'язується з трьома або двома лігандами. У випадку комплексів $[Fe_2MO(Piv)_6(bipy)_{1,5}]_n$, $[Fe_2MO(Piv)_6(dpe)_{1,5}]_n$ та, ймовірно, $[Fe_2MO(Piv)_6(bispe)_{1,5}]_n$ (M^{2+} = Ni, Co; структуру комплексів з bispe не визначено) 2D сітки взаємопереплетаються, що веде до формування зигзагоподібних каналів (рис. 3). Лабільність кристалічних граток цих ПКП, яку можна оцінити як діапазон можливих змін кута між 2D площи-

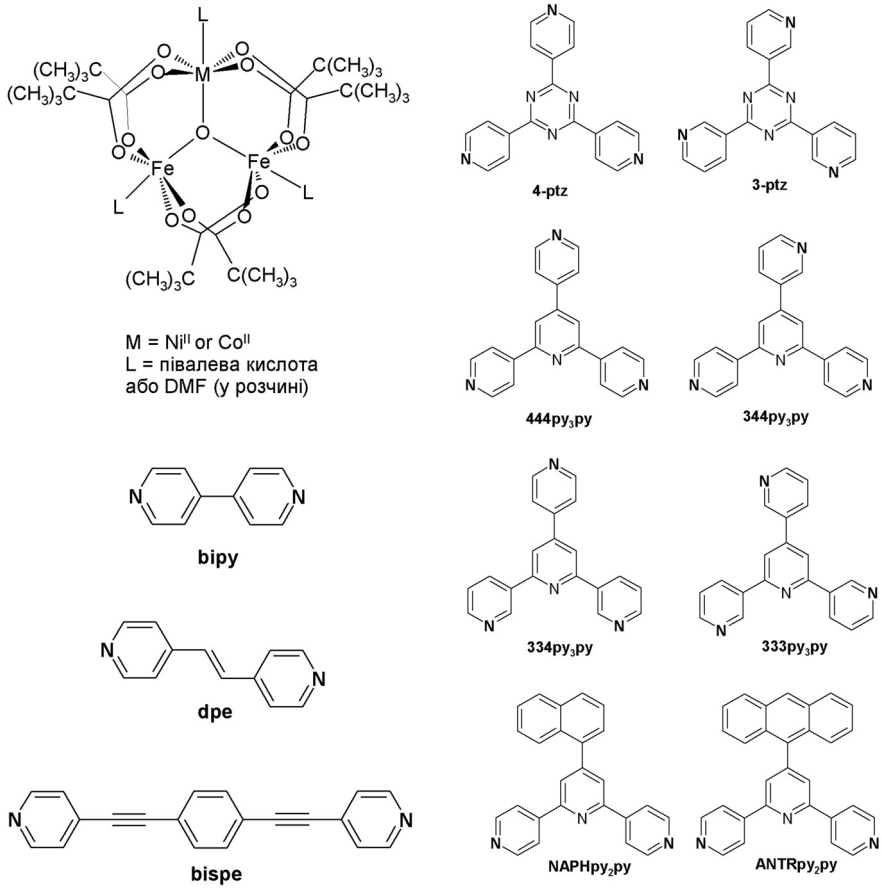
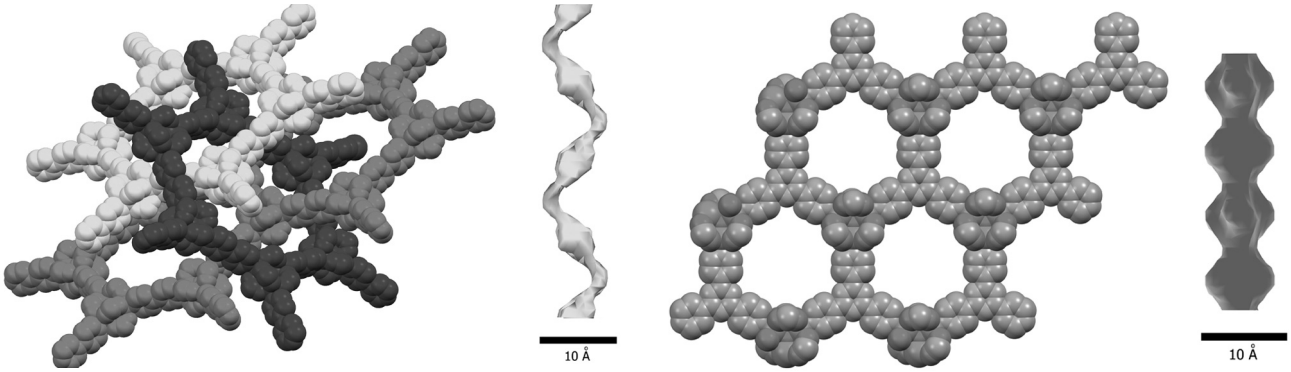


Рис. 2. Формула фрагменту $Fe_2MO(Piv)_6$ і бі- та трипіридинових лігандів, що використовуються для синтезу ПКП на його основі.

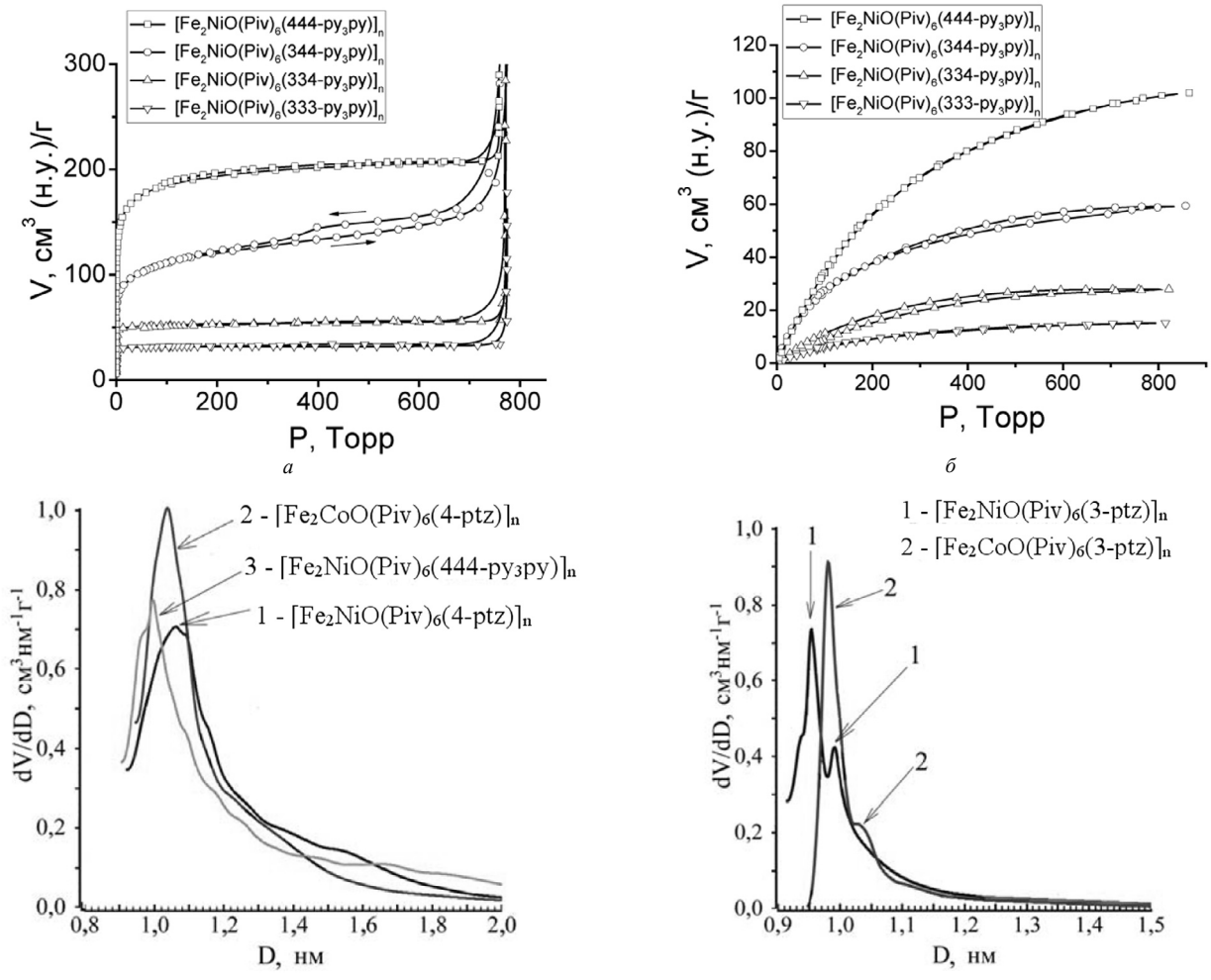
нами, що взаємопереплетаються, росте при збільшенні довжини місткового ліганду. Така лабільність проявляється в сорбційних властивостях цих сполук – чим довший ліганд зв'язує фрагменти $Fe_2MO(Piv)_6$, тим щільніше "складаються" 2D полімерні шари, що веде до зниження об'єму пор, доступних для азоту та водню. Проте, адсорбати, здатні до відносно високоенергетичних взаємодій з кристалічними гратками цих сполук (метанол, етанол, гексан), здатні "розсувати" такі 2D шари, тому сорбційна ємність таких ПКП суттєво залежить від природи адсорбата.

Кристалічні гратки ізоструктурних комплексів $[Fe_2MO(Piv)_6(444py_3py)]_n$ та $[Fe_2MO(Piv)_6(4\text{-ptz})]_n$ (M^{2+} = =Co, Ni) побудовано з паралельних 2D шарів і містять канали, які можна представити у вигляді системи порожнин



а *б*

Рис. 3. Фрагменти структур та візуалізація каналу ПКП $[Fe_2NiO(Piv)_6(bipy)_{1,5}]_n$ (а) [26] і $[Fe_2NiO(Piv)_6(444py_3py)]_n$ (б) [27]



а *б* *в* *г*

Рис. 4. Типові ізотерми адсорбції/десорбції азоту (а) і водню (б) пористими координаційними полімерами [Fe-2NiO(Piv)6(L)]n, де L – тріпіридиновий ліганд, та типові розподіли пор по діаметрах, визначені з ізотерм адсорбції азоту (метод Сайто-Фоли) (в, г). T = 78 K; стрілки біля ізотерми вказують напрямки зміни тиску (адсорбція/десорбція). Дані з робіт [27, 39].

з діаметром 10,6 Å, що з'єднані вікнами діаметром 6,4 Å. Об'єм пор в кристалічних гратках цих ПКП, розрахований за кристалографічними даними, дорівнює 0,26 см^3/г. Кристалічна структура цих сполук не змінюється при десольватації, що підтверджується результатами РФА сольватованих і десольватованих зразків.

З даних, наведених в таблиці 2, можна зробити висновок, що поступова заміна 4-піридинових замісників на 3-піридинові в тригональних лігандах L у складі координаційних полімерів $[Fe_2NiO(Piv)_6(L)]n$ веде до значного зниження величин площі поверхні і об'єму пор, а також максимальної кількості адсорбованого водню. Такий ефект може бути пояснений утворенням пор меншого об'єму в кристалічних гратках сполук з менш симетричними трипіридинами, що узгоджується з даними рентгеноструктурного аналізу ряду комплексів, представлених в таблиці 2.

Як і у випадку сорбції азоту, ізотерми сорбції водню сполуками на основі триядерних фрагментів $Fe_2MO(Piv)_6$ та бі- або трипіридинових лігандів мають форму, типову для мікропористих сорбентів. При тиску біля 1 атм (78 К) ізотерми майже виходять на насичення. У більшості випадків ізотерми адсорбції водню сполуками, які розглядаються в цій роботі, можна описати рівнянням Ленгмюра, що дозволяє оцінити сорбційну ємність в стані насичення. Розраховані таким чином величини є близькими до експериментально знайдених значень при 1 атм.

Суттєвий вплив на сорбційні характеристики пористих координаційних полімерів має морфологія зразків, яка, скоріше за все, пов'язана із ступенем впорядкування кристалічних граток. Вплив морфології зразків на їх сорбційні характеристики можна продемонструвати на прикладі сполук $[Fe_2MO(Piv)_6(444py_3py)]_n$ (M^{2+} = Co, Ni), які кристалізували з розчину в диметилформаміді або в хлороформі [38]. Кристалізація з диметилформаміду призводить до утворення крупних кристалів розміром порядку 20–30 мкм, які мають чітко виражену форму майже ідеальних шестигранних призм (Рис. 5а). У випадку синтезу сполук цього ж складу в хлороформі утворюються частинки розміром біля 1–2 мкм, форма яких віддалено нагадує шестигранну призму (Рис. 5б). Усі ці зразки ізоструктурні (що підтверджується однаковими положеннями рефлексів на порошкових дифрактограмах; проте, у випадку зразків, синтезованих в хлороформі, рефлекси набагато ширші, тобто розмір кристалітів набагато менший, ніж для зразків, синтезованих в ДМФ). Значення площі поверхні і об'єму пор зразків, яких складаються з великих кристалів, в усіх випадках перевищують аналогічні величини, визначені для більш "дрібнокристалічних" зразків. Це спостереження є ще одним свідченням на користь того, що внесок адсорбції в мікропорах ПКП є домінуючим у порівнянні з сорбцією на "зовнішній" поверхні окремих мікрокристалів.

Величина сорбційної ємності по відношенню до водню ПКП на основі фрагментів $Fe_2MO(Piv)_6$ та бі- або трипіридинових лігандів, які досліджено в цій роботі, корелює як з величинами площі поверхні SБЕТ, так і з величинами об'єму мікропор, визначеннями за моделлю Дубініна-Радушкевича (VДР). Відповідні залежності можуть бути апроксимовані лінійними рівняннями (1) і (2), відповідно.

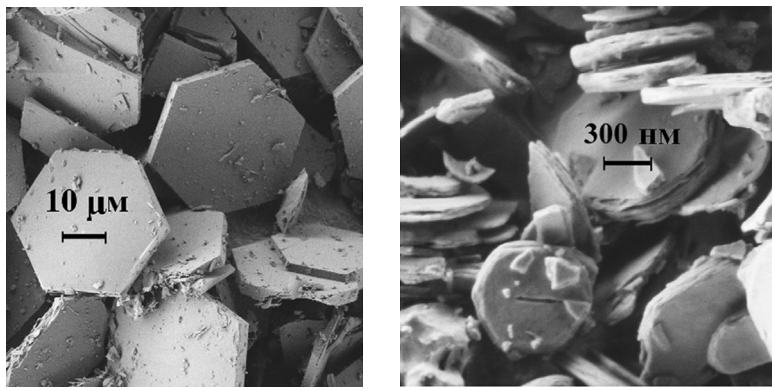
$$u(H_2, \%) = a \times S_{БЕТ} + \text{const} \quad (1)$$

$$u(H_2, \%)) = b \times V_{ДР} + \text{const} \quad (2)$$

де u позначає ємність у відношенні водню (ваг. %), a – маса водню (г), що сорбується на 1 м^2 поверхні, × 100; b – густина водню в мікропорах (г/см^3) × 100.

Значення a, визначене в рамках такого підходу для ПКП на основі фрагментів $Fe_2MO(Piv)_6$ (далі позначатимуться як ПКП типу I), дорівнює $1{,}2(\pm1)\cdot10^{-3}$ (% H_2)·г/м^2) (const = 0,04), що складає приблизно 50% від теоретично можливої межі моношарового заповнення (враховуючи, що 1 молекула H_2 займає 0,14 нм^2 [16], максимальне значення a є на рівні $2{,}37\cdot10^{-3}$ (% H_2)·г/м^2). Знайдене значення b = 2,8(±1) (% H2)·г/см^3 (const = 0,06) відповідає густині водню $d(H_2)$ = 0,028 г/см^3, що становить 90 % від густини рідкого водню в критичній точці (0,031 г/см^3 при 33 К і 12,8 атм). У випадку ПКП, які характеризуються найбільшими значеннями площі поверхні, значення a, визначене за рівнянням (1), має значення $2{,}3(\pm2)\cdot10^{-3}$ (% H_2)·г/м^2) (тобто > 95% теоретично можливої межі моношарового заповнення; розрахунок проведено за даними SБЕТ для 16 сполук з таблиці 1 і, додатково, з роботи [10]. Ця група ПКП далі позначатиметься як ПКП типу II). Діапазони розмірів пор зазначених вище ПКП типу I і II, перекривається (3–8 Е та 4–40 Е, відповідно), але не можна виключити, що відмінність розміру пор також дає внесок у відмінність між ефективністю використання поверхні у цих групах сорбентів. Тим не менш, двократна відмінність a для ПКП цих типів дозволяє робити щонайменше якісні висновки. Приймаючи до уваги, що стінки пор ПКП типу II сформовано переважно ароматичними циклами, можна зробити висновок, що сорбція водню на поверхні, сформованій ароматичними системами, відбувається краще, ніж на поверхні, сформованій аліфатичними групами. Цей результат, отриманий на основі аналізу експериментальних даних, узгоджується з опублікованими результатами квантово-хімічного моделювання взаємодії H_2 з функціональними групами різної природи [45].

Для вуглецевих сорбентів a, визначене за рівнянням (1) за даними сорбції H_2 при 77 К, лежить в межах від



а *б*

Рис. 5. Мікрофотографії зразків $[Fe_2NiO(Piv)_6(4\text{-}ptz)]_n$, синтезованих в диметилформаміді (а) або в хлороформі (б).

$4{,}2\cdot10^{-4}$ до $1{,}2\cdot10^{-3}$ (% H_2)·г/м^2 [15–17], у випадку сорбентів кремнеземної або алюмосилікатної природи *a* приймає значення в межах $(6{,}33–7{,}6)\cdot10^{-4}$ [16,20]. Оскільки величини *a*, знайдені для двох рядів ПКП, лежать на верхній межі або навіть перевищують *a* для вуглецевих або кремнеземних сорбентів, можна відмітити, що ці сорбенти поступаються ПКП за критерієм ефективності "використання" поверхні для зберігання водню.

* * *

ПКП є перспективним класом сорбентів для адсорбційного зберігання водню, а значення питомої площі поверхні та максимального ступеню її заповнення воднем у випадку ПКП перевищують аналогічні показники для сорбентів вуглецевої або силікатної природи. Найбільша досягнута сорбційна ємність ПКП у відношенні водню наразі становить біля 14 вагових % за 77 К, або > 2 % за кімнатної температури, при величинах питомої площі поверхні SBET більше ніж 5 тисяч м^2/г. На основі аналізу великого масиву експериментальних даних показано, що водень краще сорбується на поверхні ПКП, сформованій ароматичними циклами, у порівнянні з аліфатичними групами. Зниження дефектності кристалів ПКП і збільшення їх лінійного розміру веде до покращення сорбційних характеристик таких сорбентів у відношенні водню.

Наразі компанія BASF здійснює промислове виробництво ряду ПКП, що пропонуються споживачам під торговою назвою Basolite [46]. Ці сполуки пропонуються як перспективні каталізатори, сорбенти для зберігання або розділення газів, розділення різних речовин в рідких фазах, у тому числі як стаціонарні фази для хроматографії. Вже зараз такі ПКП, а також інші координаційні полімери, що досліджуються, можуть знайти використання для підвищення ємності резервуарів для зберігання водню.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Макерле Ю. Современный экономичный автомобиль // М.: Машиностроение. – 1987. – С. 273-287.

2. Bomgardner M. M. Making Fuel Cell Vehicles An [Almost] Affordable Reality // Chem. Eng. News. – 2014. – 92, No. 46. – P. 17–20.

3. Даффи П., Кандалов А. А.Н.Туполев: Человек и его самолёты. – М.: "Московский рабочий", 1999. – С. 195-198.

4. Hoffmann P. Tomorrow's Energy: Hydrogen, Fuel Cells, and the Prospects for a Cleaner Planet. MIT Press. Cambridge, 2012. P. 171.

5. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. Изд. 2, Л. : Химия, 1978, С. 59.

*6. Lototskyy M.V., Yartys V.A., Pollet B.G., Bowman Jr. R.C. Metal hydride hydrogen compressors: A review // Int. J. Hydrogen Energy – 2014. – **39**, No. 11. – P. 5818–5851.*

*7. Luo W., Campbell P. G., Zakharov L. N., Liu S.-Y. A Single-Component Liquid-Phase Hydrogen Storage Material // J. Am. Chem. Soc. – 2011. – **133**. – P. 19326–19329.*

*8. Wang H. Z., Leung D. Y. C., Leung M. K. H., Ni M. A review on hydrogen production using aluminum and aluminum alloys // Renew. Sustain. Energy Rev. – 2009. – **13**. – P. 845–853.*

*9. Collins D. J., Zhou H.-C. Hydrogen storage in metal–organic frameworks // J. Mater. Chem. – 2007. – **17**. – P. 3154–3160.*

*10. Колотилов С. В., Павлищук В. В. Влияние структурных и термодинамических факторов на сорбцию водорода металлоорганическими каркасами // Теор. и эксперим. химия – 2009. – **45**, № 2. – С. 67–87.*

*11. Wong-Foy A.G., Matzger A.J., Yaghi O.M. Exceptional H_2 Saturation Uptake in Microporous Metal–Organic Frameworks // J. Am. Chem. Soc. – 2006. – **128**. – P. 3494–3495.*

*12. Panella B., Hцnes K., Mьller U., Trukhan N., Schubert M., Pьtter H., Hirscher M. Desorption Studies of Hydrogen in Metal-Organic Frameworks // Angew. Chem. Int. Ed. – 2008. – **47**, No. 11. – P. 2138–2142.*

*13. Morris R. E., Wheatley P. S. Gas Storage in Nanoporous Materials // Angew. Chem. Int. Ed. – 2008. – **47**, No. 27. – P. 4966–4981.*

*14. Wang L., Yang R. T. Hydrogen Storage on Carbon-Based Adsorbents and Storage at Ambient Temperature by Hydrogen Spillover // Catalysis Reviews: Science and Engineering – 2010. – **52**. – P. 411–461.*

*15. Pang J., Hampsey J. E., Wu Z., Hu Q., Lu Y. Hydrogen adsorption in mesoporous carbons // Appl. Phys. Lett. – 2004. – **85**, No. 21. – P. 4887–4889*

*16. Nijkamp M.G., Raaymakers J.E.M.J., van Dillen A.J., de Jong K.P. Hydrogen storage using physisorption – materials demands // Appl. Phys. A. – 2001. – **72**. – P. 619–623.*

*17. Vasiliev L. L., Kanonchik L. E., Kulakov A. G., Mishkinis D. A., Safonova A. M., Luneva N. K. New sorbent materials for the hydrogen storage and transportation // Int. J. Hydr. Energy – 2007. – **32**. – P. 5015 – 5025.*

*18. Thomas K. M. Hydrogen adsorption and storage on porous materials // Catalysis Today – 2007. – **120**. – P. 389–398.*

*19. Li J.-R., Kuppler R. J., Zhou H.-C. Selective gas adsorption and separation in metal–organic frameworks // Chem. Soc. Rev. – 2009. – **38.** – P. 1477–1504.*

*20. Колотилов С. В., Швец А. В., Касьян Н. В. Сорбция водорода молекулярными ситами МСМ-41, содержащими наночастицы 3d металлов или их оксидов // Теор. и эксперим. химия – 2006. – **42**, № 5. – С. 265–270.*

*21. Михалёва Е. А., Колотилов С. В., Гавриленко К. С., Нагорный П. Г., Голхен С., Уаб Л., Павлищук В. В. Структура и сорбционная емкость по водороду ультрамикропористых координационных полимеров меди(II) с 4,4'-бипиридином // Теор. и эксперим. химия – 2008. – **44**, № 4. – С. 233–239.*

*22. Batten S. R., Champness N. R., Chen X.-M., Garcia-Martinez J., Kitagawa S., Цhrstrцm L., O'Keeffe M., Suh M. P., Reedijk J. Terminology of metal–organic frameworks and coordination polymers (IUPAC Recommendations 2013) // Pure Appl. Chem. – 2013 – **85**, No. 8. – P. 1715–1724.*

*23. Farha O. K., Eryazici I., Jeong N. C., Hauser B. G., Wilmer C. E., Sarjeant A.A., Snurr R.Q., Nguyen S. T., Yazaydən A.O., Hupp J.T. Metal-Organic Framework Materials with Ultrahigh Surface Areas: Is the Sky the Limit? // J. Am. Chem. Soc. – 2012. – **134**. – P. 15016–15021.*

*24. Grьnker R., Bon V., Mьller P., Stoeck U., Krause S., Mueller U., Senkovska I., Kaskel S. A new metal-organic framework with ultrahigh surface area // Chem. Commun. – 2014. – **50**. – P. 3450–3452.*

*25. Furukawa H., Miller M. A., Yaghi O. M. Independent verification of the saturation hydrogen uptake in MOF-177 and establishment of a benchmark for hydrogen adsorption in metal–organic frameworks // J. Mater. Chem. – 2007. – **17**. – P. 3197–3204.*

26. Polunin R. A., Kolotilov S. V., Kiskin M. A., Cador O., Mikhalyova E. A., Lytvynenko A. S., Golhen S., Ouahab L., Ovcharenko V. I., Eremenko I. L., Novotortsev V. M., Pavlishchuk V. V. Topology control of porous coordination polymers by building block symmetry // Eur. J. Inorg. Chem. – 2010. – No. 32. – P. 5055–5057.

*27. Dorofeeva V. N., Kolotilov S. V., Kiskin M. A., Polunin R. A., Dobrokhotova Z. V., Cador O., Golhen S., Ouahab L., Eremenko I. L., Novotortsev V. M. 2D Porous honeycomb polymers versus discrete nanocubes from trigonal trinuclear complexes and ligands with variable topology // Chem. Eur. J. – 2012. – **18**, No. 16. – P. 5006–5012.*

*28. Stoeck U., Krause S., Bon V., Senkovska I., Kaskel S. A highly porous metal–organic framework, constructed from a cuboctahedral super-molecular building block, with exceptionally high methane uptake // Chem. Commun. – 2012. – **48**. – P. 10841–10843.*

29. Farha O. K., Yazaydən A. O., Eryazici I., Malliakas C. D., Hauser B. G., Kanatzidis M. G., Nguyen S. T., Snurr R. Q., Hupp J. T. De novo *synthesis of a metal–organic framework material featuring ultrahigh surface area and gas storage capacities // Nature Chem. – 2010 – **2**. – P. 944–948.*

*30. Furukawa H., Ko N., Go Y. B., Aratani N., Choi S. B., Choi E., Yazaydin A. Ц., Snurr R. Q., O'Keeffe M., Kim J., Yaghi O. M. Ultrahigh Porosity in Metal–Organic Frameworks // Science – 2010. – **329**. – P. 424–428.*

31. Kaye S. S., Dailly A., Yaghi O. M., Long J. R. Impact of Preparation and Handling on the Hydrogen Storage Properties of

*Zn4O(1,4-benzenedicarboxylate)3 (MOF-5) // J. Am. Chem. Soc. – 2007. – **129**. – P. 14176–14177.*

32. Yan Y., Lin X., Yang S., Blake A. J., Dailly A., Champness N. R., Hubberstey P., Schrųder M. Exceptionally high H2 storage by a metal–organic polyhedral framework // Chem. Commun. – 2009. – P. 1025–1027.

*33. Sumida K., Hill M. R., Horike S., Dailly A., Long J. R. Synthesis and Hydrogen Storage Properties of Be12(OH)12(1,3,5–benzenetribenzoate)4 // J. Am. Chem. Soc. – 2009. – **131. –** 15120–15121.*

*34. Porter W. W. III, Wong–Foy A., Dailly A., Matzger A. J. Beryllium benzene dicarboxylate: the first beryllium microporous coordination polymer // J. Mater. Chem. – 2009. – **19**. – P. 6489–6491.*

*35. Gutov O. V., Bury W., Gomez–Gualdron D. A., Krungleviciute V, Fairen–Jimenez D., Mondloch J. E., Sarjeant A. A., Al–Juaid S. S., Snurr R. Q., Hupp J. T., Yildirim T., Farha O. K. Water-Stable Zirconium-Based Metal–Organic Framework Material with High-Surface Area and Gas-Storage Capacities // Chem. Eur. J. – 2014. – **20. –** P. 12389–12393.*

36. Broom D. P. Hydrogen Storage Materials: The Characterisation of Their Storage Properties (Green Energy and Technology). Springer. 2011. P. 67–68.

37. Broom D. P. Hydrogen sorption measurements on potential storage materials. European Commission, Joint Research Centre Institute for Energy, Luxembourg: Office for Official Publications of the European Communities. 2008. P. 6.

*38. Полунин Р. А., Дорофеева В. Н., Баранчиков А. Е., Иванов В. К., Гавриленко К. С., Кискин М. А., Еременко И. Л., Новоторцев В. М., Колотилов С. В. Влияние морфологии и дефектности кристаллов пористых координационных полимеров на их сорбционные характеристики // Коорд. химия. – 2015. – **41**. – С. 323–331.*

*39. Sotnik S. A., Polunin R. A., Kiskin M. A., Kirillov A. M., Dorofeeva V. N., Gavrilenko K. S., Eremenko I. L., Novotortsev V. M., Kolotilov S. V. Heterometallic Coordination Polymers Assembled from Trigonal Trinuclear Fe2Ni-Pivalate Blocks and Polypyridine Spacers: Topological Diversity, Sorption, and Catalytic Properties // Inorg. Chem. – 2015. – **54**. – P. 5169–5181.*

40. Колотілов С. В., Полунін Р. А., Дорофеєва В. М., Кіскін М.О., Єременко І. Л., Новоторцев В. М. Розвиток фізико-хімічних засад створення нових високопористих метал-органічних каркасних матеріалів для акумулювання водню // Тези доповідей Наукової звітньої сесії з цільової комплексної програми наукових досліджень НАН України "Водень в альтернативній енергетиці та новітніх технологіях". Київ. – 2011. – С. 35.

*41. Polunin R. A., Kiskin M. A., Cador O., Kolotilov S.V. Coordination polymers based on trinuclear heterometallic pivalates and polypyridines: Synthesis, structure, sorption and magnetic properties // Inorg. Chim. Acta. – 2012. – **380**. – P. 201–210.*

42. Павліщук В. В., Колотілов С. В., Полунін Р. А., Кіскін М. О., Єременко І. Л., Новоторцев В. М. Сорбційні властивості пористих координаційних сполук з містковими групами тригональної топології по водню // Тези доповідей Наукової звітньої сесії з цільової комплексної програми наукових досліджень НАН України "Фундаментальні проблеми водневої енергетики". Київ. – 2009. – С. 57.

*43. Lytvynenko A. S., Kiskin M. A., Dorofeeva V. N., Mishura A. M., Titov V. E., Kolotilov S.V., Eremenko I.L., Novotortsev V.M. Redox–active porous coordination polymer based on trinuclear pivalate: temperature–dependent crystal rearrangement and redox–behavior // J. Solid State Chem. – 2015. – **223**. – P. 122–130.*

44. Колотілов С. В., Полунін Р. А., Сацька Ю. А., Дорофеєва В. М., Кіскін М. О., Єременко І. Л., Новоторцев В. М. Розвиток фізико-хімічних засад створення нових високопористих метал–органічних каркасних матеріалів для акумулювання водню // Тези доповідей Наукової звітньої сесії з цільової комплексної програми наукових досліджень НАН України "Водень в альтернативній енергетиці та новітніх технологіях". Київ. – 2013. – С. 33.

*45. Han S. S., Mendoza–Cortūs J. L., Goddard III W. A. Recent advances on simulation and theory of hydrogen storage in metal–organic frameworks and covalent organic frameworks // Chem. Soc. Rev. – 2009. – **38**. – P. 1460–1476.*

*46. Nakhla J. Metal Organic Frameworks (MOFs) // Aldrich ChemFiles – 2009. – **9.2**. – P. 19.*

ТЕОРЕТИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ СОРБЦІЙНОЇ ЗДАТНОСТІ СПЛАВІВ ТИПУ AB_5 ТА ЇХ ПРАКТИЧНЕ ЗАСТОСУВАННЯ В СИСТЕМАХ ЗБЕРЕЖЕННЯ ВОДНЮ

Інтерес до вивчення систем метал-водень продовжує зростати у зв'язку з широким їх використанням у багатьох технологічних процесах, у водневій енергетиці і т.д. Відомо, що гідриди є джерелом чистого водню, який необхідний як для різних технологій, так і в науково-дослідних цілях. Запаси водню у зв'язаному стані майже безмежні.

Існує багато монографій [1–11], присвячених проблемі водень у металах. З цієї тематики проведено велику кількість міжнародних конференцій, симпозіумів та семінарів, опубліковано безліч оригінальних робіт.

Багатокомпонентність гідридних систем забезпечує можливість створення накопичувачів з регульованим вмістом водню і працюючих при заданих термодинамічних умовах. Планомірне вивчення гідридних систем розширює область їх використання.

Перспективними у цьому напрямку є лантан-нікелеві системи типу AB_5 на основі сплаву $LaNi_5$, в якому атоми лантану можуть бути частково заміщені атомами рідкісноземельних металів: R = Nd, Pr, Sm, Er, Y, Gd, а атоми нікелю атомами металів Me = Al, Cu, Fe, Mn, Si. Такі добавки можуть сприяти підвищенню стабільності структури, збільшенню воднепоглинанню, зниженню вартості матеріалу і поліпшенню інших службових характеристик. Прикладами таких систем є гідриди $LaNi_4AlH_5$, $La_2Ni_9AlH_{10}$, $LaNi_{4,5}Co_{0,5}H_{8,8}$, $LaNi_3Co_2H5$, $La_{0,8}Er_{0,2}Ni_5H_6$, $La_{0,8}Ce_{0,2}Ni_5H_6$ в яких концентрація водню порівняно з концентрацією атомів металу, перевищує її.

Експериментальні ізотерми розчинності водню в системах $La_{1-x}RxNi_{5-y}Me_y$-H [11–21], в яких гранична концентрація атомів водню по відношенню до атомів металу змінюється в межах $1 \le s \le 6$, дозволяють припустити, що атоми водню можуть розташовуватися в міжвузловинах кристалічної гратки не тільки тетраедричних, а й тріангулярних, а також одночасно в міжвузловинах різного типу.

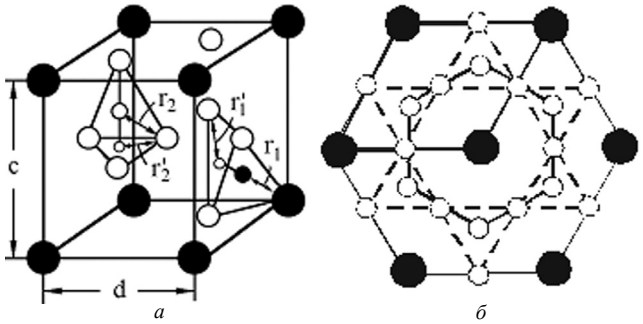
1. Теоретичні дослідження розчинності водню

Представляє інтерес створення теорії розчинності водню в розглянутих системах з урахуванням можливого розміщення атомів водню в різного типу позиціях, розрахунок рівняння рівноваги, що визначає P-T-s-криві (вивчення яких є основним методом дослідження гідридів), побудова ізотерм P-s, ізоплет P-T, з'ясування причин, визначають характер таких залежностей, рівень кривих, їх нахил, нелінійність, прояв на них плато, обгрунтування можливих відхилень від рівнянь Борелліуса і Сівертса, вплив домішок R і Me на воднепоглинання, і головне – обгрунтування можливості накопичення водню в досліджуваних фазах [22, 23] .

1.1. Структурні особливості

Для вирішення поставлених завдань необхідно розрахувати термодинамічний потенціал системи типу $La_{1-x}R_xNi_{5-y}Me_y$-H, провести його мінімізацію. В розрахунку використовуємо метод середніх енергій [24, 25], припускаючи, що атоми водню розміщуються в позиціях двох типів. Спотворенням кристалічної гратки нехтуємо, оскільки відомо, що, як правило, атоми водню, проникаючи в метал, збільшують параметр гратки, не спотворюючи її [26, 27]. Тому враховуємо залежність обсягу кристала і постійної гратки від концентрації водню. Враховуємо також залежність активності атомів водню від зовнішнього тиску і енергій взаємодії атомів від міжатомної відстані.

На рис. 1 представлена структура D2d типу $CaZn_5$ [1], яку мають, наприклад, сплави $LaNi_5$, $CdNi_5$, $PrNi_5$, $ThNi_5$, $LaCu_5$, $LaCo_5$, $ThFe_5$, $LaZn_5$ і багато інших багатокомпонентних систем. Відповідно з експериментальними даними припускаємо, що стехіометричний склад таких фаз по вузлах першого і другого типів законний відповідно для атомів La і Ni.



а *б*

Рис. 1. Структура D2d типу $CaZn_5$:
а – Просторове зображення елементарної гратки;
б – Зображення гратки в проекції на екваторіальну площину.
Жирними прямими виділена елементарна гратка. Суцільними і пунктирними прямими з'єднані вузли в площинах на відстані c/2.

– вузли першого типу (La и R),

– вузли другого типу (Ni и Me),

– тетраміжвузловини двох типів,

– тріангулярні міжвузловини.

Геометрія структури дозволяє встановити можливі місця розташування атомів водню. Елементарна гратка такого кристалу має шість вузлів: один першого типу, законного для атомів La і R, і п'ять другого типу, законних для атомів Ni та Me. В такому кристалі атоми водню можуть розташовуватися в тетраедричних міжвузловинах Θ двох типів (центри тетраедрів) та тріангулярних Q також двох типів (центри граней тетраедрів). Називаємо міжвузловини Θ_1 першого типу, якщо в вершинах тетраедра знаходиться один вузол першого типу, та міжвузловини Θ_2 – другого типу, якщо всі вершини тетраедра є вузлами другого типу. Аналогічно міжвузловини Q_1 називаємо першого типу, якщо одна з вершин трикутника є вузлом першого типу, та міжвузловини Q_2 – другого типу, якщо вершини трикутника є вузлами другого типу. Останні міжвузловини Q_2 можуть підрозділятися на Q_2', Q_2'' та Q_2''', де Q_2' – тріангулярні міжвузловини основ тетраедрів. Вузол вершини який є вузлом першого типу, Q_2'' – центри бокових граней тетраедрів, у вершинах яких всі вузли є вузлами другого типу, та Q_2''' – центри основ останніх тетраедрів. Кількість міжвузловин типу Q_1, Q_2, Q_1, Q_2 в елементарній комірці відповідно дорівнює 12, 4, 36, 26, а міжвузловинам Q_2', Q_2'', Q_2''' – 12, 12, 2.

Деякі з міжвузловин Θ_1, Θ_2, Q_1, Q_2 є частково або повністю вакантними. Відстані між атомами водню та атомами матриці дорівнюють

$$r_1 = \frac{1}{6}\sqrt{c^2+3d^2},\quad r_2 = \frac{1}{4}\left(c+\frac{d^2}{3c}\right)\ \text{для позицій } \Theta \text{ та}$$
$$r_1' = \frac{1}{3}\sqrt{c^2+\frac{1}{12}d^2},\quad r_2' = \frac{d}{2\sqrt{3}}\ \text{для позицій Q}, \qquad (1)$$

де d, c – параметри гратки. Численна оцінка цих відстаней для конкретних систем показує, що відмінність у відносній зміні відстані r_1, r_2 або r_1', r_2' складає 5 %, тому наближено можна вважати

$$r = r_1 = r_2,\ r' = r_1' = r_2', \qquad (2)$$

так що енергії взаємодії атомів водню з атомами матриці будуть визначатися типом міжвузловин Θ або Q та сортом атомів матриці.

1.2. Термодинамічний потенціал. Рівняння рівноваги. Розчинність водню

Оскільки інтерес представляє рівноважна концентрація атомів водню, в розрахунку термодинамічного потенціалу можна не враховувати взаємодію атомів металу між собою. Враховуємо взаємодії найближчих пар LaH, NiH, та RH, MeH в припущенні, що характер розподілу атомів водню по міжвузловинам визначається цими взаємодіями, і тому не беремо до уваги більш слабкі взаємодії пар HH. Згідно [1], взаємодії HH можуть зумовити деякі особливості в функціональних залежностях розчинності водню.

Термодинамічний потенціал системи $La_{1-x}R_xNi_{1-y}Me_y$-H розраховується по формулі

$$\Phi = E - kT\ln G + PV - kTN_H \ln\lambda, \qquad (3)$$

де k – постійна Больцмана; T – абсолютна температура; P – зовнішній всебічний тиск; V – об'єм кристалу; λ – активність атомів водню; N_H – їх кількість; E – конфігураційна внутрішня енергія, обумовлена енергіями міжатомних взаємодій; G – термодинамічна ймовірність розподілу атомів водню по міжвузловинах, обумовлена правилами комбінаторики. Розрахунок термодинамічного потенціалу в припущенні, що атоми водню займають позиції двох типів, призводить до формули

$$\begin{aligned}\Phi = N\big[&(k_{11}c_1+k_{12}c_2)(lU_L+rU_R)+\\ &+(k_{21}c_1+k_{22}c_2)(nU_N+mU_M)\big]+\\ &+kTN\Big[c_1\ln\frac{c_1}{\mu_1}+(\mu_1-c_1)\ln\Big(1-\frac{c_1}{\mu_1}\Big)+\\ &+c_2\ln\frac{c_2}{\mu_2}+(\mu_2-c_2)\ln\Big(1-\frac{c_2}{\mu_2}\Big)\Big]+\\ &+PV_O(1-\chi P)-kTN(c_1+c_2)\ln\left(DP^{1/2}\right),\end{aligned} \qquad (4)$$

де N – число всіх міжвузловин, зайнятих атомами водню; k_{ij} – число вузлів типу j=1; 2, найближчих до міжвузловин типу i=1; 2; c_i – концентрація атомів водню в їх міжвузловинах по відношенню до числа всіх займаних атомами водню міжвузловин; η_i – відносне число міжвузловин типу i, в яких розміщуються атоми водню; *l*, *r*, *n*, *m* – атомні концентрації відповідно компонентів La, R, Ni, Me; U_L, U_R, U_N, U_M – енергії взаємодії найближчих пар атомів LaH, RH, NiH, MeH; V_O – об'єм кристалу при P = 0, $\chi = -\frac{1}{V}\frac{\partial V}{\partial P}$ стисливість кристалу; D – множник у формулі пропорційності активності атомів водню тиску $\lambda = DP^{1/2}$ В формулі (4) слід врахувати залежність енергій UL, UR, UN, UM від тиску

$$U_\gamma = U_\gamma^o - \alpha_\gamma P,\ \alpha_\gamma = \frac{1}{3}\delta\chi\left(\frac{\partial U_\gamma}{\partial\delta}\right)_{\delta_o},$$
$$\gamma = \text{La, R, Ni, Me}, \qquad (5)$$

де $U_\gamma^o = U_\gamma$ при P=0 та $\delta_o = \delta_{p=o}$ – діаметр об'єму атому.

В силу стехіометричності заміщення вузлів сплаву атомами відповідно La, R та Ni, Me концентрації *l*, *r* та *n*, *m* зв'язані між собою співвідношеннями

$$l + r = \frac{1}{6},\quad n + m = \frac{5}{6}, \qquad (6)$$

а з величинами x, y у системі $La_{1-x}R_xNi_5$-yMe_y-H – співвідношеннями

$$x = 6r,\ 1 - x = 6l,\ y = 6m,\ 5 - y = 6n. \qquad (7)$$

Мінімізуючи термодинамічний потенціал Φ(4) по концентраціям c_1, c_2, знаходимо рівняння рівноваги у вигляді

$$\ln\frac{c_1}{(\mu_1-c_1)DP^{1/2}} = -\frac{U_1-\alpha_1 P}{kT},$$
$$\ln\frac{c_2}{(\mu_2-c_2)DP^{1/2}} = -\frac{U_2-\alpha_2 P}{kT}, \qquad (8)$$

де

$$\begin{aligned} U_1 &= k_{11}\left(lU_L^o + rU_R^o\right) + k_{21}\left(nU_N^o + mU_M^o\right), \\ U_2 &= k_{12}\left(lU_L^o + rU_R^o\right) + k_{22}\left(nU_N^o + mU_M^o\right), \\ \alpha_1 &= k_{11}\left(l\alpha_L + r\alpha_R\right) + k_{21}\left(n\alpha_N + m\alpha_M\right), \\ \alpha_1 &= k_{12}\left(l\alpha_L + r\alpha_R\right) + k_{22}\left(n\alpha_N + m\alpha_M\right). \end{aligned} \quad (9)$$

З рівнянь рівноваги (8) знаходимо концентрації c_1, c_2 та повну рівноважну концентрацію

$$c = c_1 + c_2 \quad (10)$$

атомів водню в системі:

$$c_1 = \mu_1\left(1 + \frac{1}{DP^{1/2}}\exp\frac{U_1 - \alpha_1 P}{kT}\right)^{-1}, \quad (11)$$

$$c_2 = \mu_2\left(1 + \frac{1}{DP^{1/2}}\exp\frac{U_2 - \alpha_2 P}{kT}\right)^{-1},$$

$$c = \mu_1\left(1 + \frac{1}{DP^{1/2}}\exp\frac{U_1 - \alpha_1 P}{kT}\right)^{-1} + \quad (12)$$

$$+ \mu_2\left(1 + \frac{1}{DP^{1/2}}\exp\frac{U_2 - \alpha_2 P}{kT}\right)^{-1}.$$

Формули (11), (12) справедливі для будь-яких чисел заповнення міжвузловин атомами водню. Остання формула (12) визначає P-T-c-діаграму системи в стані термодинамічної рівноваги. З цієї формули випливає, що в даному випадку ізотерми (залежність $P^{1/2}$ від c при T=const), ізобари (залежність lnc від $\frac{1}{T}$ при P=const), ізоплети (залежність lnP від $\frac{1}{T}$ при c=const) не є лінійними функціями, як у випадку чистих металів у відсутність об'ємних ефектів, однотипності позицій атомів водню і невеликій розчинності водню.

Якщо атоми водню розташовуються в міжвузловинах одного типу (нехай першого), то формула, яка визначає розчинність водню по відношенню до числа міжвузловин цього типу, буде такою:

$$c = c_1 = \left(1 + \frac{1}{DP^{1/2}}\exp\frac{U - \alpha P}{kT}\right)^{-1}, \quad (13)$$

$$U = U_1, \alpha = \alpha_1, \mu_1 = 1.$$

Зауважимо, що ця формула (замість формули (12)) дозволяє приблизно оцінити повну рівноважну концентрацію водню в системі для різнотипних позицій атомів водню, якщо енергії U_1, U_2 формули (12) мало відмінні.

При мінімальній розчинності водню (c<<1) формула (13) спрощується:

$$- = DP^{1/2}\exp\frac{-U + \alpha P}{kT}, \quad (14)$$

з якої випливає, що при α=0 повинні виявлятися всі зазначені закономірності P-T-c-кривих, як у випадку чистих металів.

1.3. Обговорення результатів. Порівняння з експериментом

Проведемо аналіз одержаних результатів. Розглянемо формулу (13). Чисельна оцінка відстані r, r′, згідно (1), (2), для конкретних систем досліджуваної структури показала, що відмінність цих величин становить 8–10%. Це означає, що енергії U_1, U_2 і коефіцієнти α_1, α_2 відрізняються незначно. Тому для грубої оцінки рівноважної концентрації водню можна досліджувати формулу (13) при розташуванні атомів водню в міжвузоллях як одного, так і двох типів.

В експериментальних роботах [1, 21] з вивчення P-T-c-діаграмм систем $La_{1-x}R_xNi_{5-y}Me_y$-H концентрація s водню визначалася по відношенню до числа No атомів матриці La, R, Ni, Me та для різних систем розглянутого типу приймала максимально граничне значення, рівне не одиниці ($c_п \to 1$) відповідно до формули (13), а набагато більше:

$$s_п = \nu c_п \ (\nu = N/N_o), \quad (15)$$

Що дорівнювало 2; 2,7; 4; 6, де ν – концентрація міжвузловин, зайнятих атомами водню по відношенню до числа вузлів гратки. За цими числами можна припустити, що атоми водню займають у відповідних системах, наприклад, такі позиції:

$$\Theta_1 \text{ при } \nu \cong 2,\ \Theta_1 + \Theta_2 \text{ при } \nu \cong 2{,}7,$$

$$\Theta_1 + Q_2' \text{ при } \nu \cong 4,\ Q_1 \text{ при } \nu \cong 6, \quad (16)$$

т.т. атоми водню в досліджуваних системах розміщувалися в позиціях одного або двох типів.

Для зіставлення результатів розрахунків з експериментальними даними формулу (13) представляємо у вигляді

$$s = \nu c = \nu\left(1 + \frac{1}{DP^{1/2}}\exp\frac{U - \alpha P}{kT}\right)^{-1}, \quad (17)$$

по якій легко будувати ізотерми P-c, задаючи значення P і розраховуючи концентрацію c=s/ν при T=const, або у вигляді

$$\ln\left(DP^{1/2}\right) = \ln\frac{c}{1-c} + \frac{U - \alpha P}{kT} = \ln\frac{s}{\nu - s} + \frac{U - \alpha P}{kT}, \quad (18)$$

по якій зручно будувати ізоплети P-T (або $\ln P - \frac{1}{T}$), знову-таки задаючи значення тиску і розраховуючи температуру при c = const.

Якщо врахувати, що в більшості експериментів досліджували за сортами атомів матриці подвійні або потрійні, а не четверні системи, т.т. або r = m = 0, або r = 0, m ≠ 0, або r ≠ 0, m = 0, вираз для енергії U в (17) і (18), згідно (9), спрощується. Так, при розміщенні атомів водню в тріангулярних міжвузловинах Q_1, коли $\nu = 6$, $k_{11} = 1$, $k_{12} = 2$, $k_{21} = k_{22} = 0$, буде мати

$$U = lU_L + 2nU_N = \frac{1}{6}\left(U_L + 10U_N\right) \quad \text{для систем } LaNi_5\text{-H},$$

$$U_R = lU_L + rU_R + 2nU_N = U + \frac{1}{6}\left(U_R - U_L\right)x \quad (19)$$

для систем $La_{1-x}R_xNi_{5-y}$-H та

$$U_M = lU_L + 2\left(nU_N + mU_M\right) = U + \frac{1}{3}\left(U_M - U_N\right)y$$

для систем $LaNi_{5-y}Me_y$-H.

Останні дві формули повинні бути використані при з'ясуванні впливу домішки R або Me на вигляд P-T-c-кривих і інтерпретації відповідних експериментальних даних.

1.4. Ізотерми розчинності водню в фазах постійного складу

На рис. 2 представлені ізотерми розчинності водню в сплавах типу $CaZn_5$, побудовані за формулою (7.17) для енергії U = 1 эВ, коефіцієнта α = 0,01 эВ/Па і різних значень температур і множника D. Як видно на рис. 2, з підвищенням тиску P концентрація c водню прагне до одиниці, а $s_П \to \nu$. Характер залежності lnP від c в значній мірі визначається температурою і активністю атомів водню. Зі зменшенням температури (рис. 2 (а)) або збільшенням активності (рис. 2 (б)) графіки стають більш пологими, на них з'являється плато (горизонтальний ділянка), довжина якого збільшується з пониженням температури або підвищенням активності атомів водню. Відзначимо, що в літературі (див., Напр., [1]) наявність плато на ізотермах пояснюється фазовим перетворенням і існуванням двох фаз в інтервалі концентрацій, відповідних плато, без конкретного уточнення характеру фазового переходу. Як переконуємося, плато на изотермі може з'явитися і в однофазній системі.

Згідно з нашими розрахунками, в розглянутих системах розподіл атомів водню по міжвузловинах імовірно такий:

для $LaNi_5$ при T=393 К маємо $s_П \approx 2{,}7$, позиції $\Theta_1+\Theta_2$,
для $LaCu_5$ при T=351-400 К маємо $s_П \approx 2{,}7$, позиції $\Theta_1+\Theta_2$,
для $LaCo_5$ при T=293-353 К маємо $s_П \approx 4$, позиції $\Theta_1+Q'_2$,
для $LaNi_4Al$ при T=298-393 К маємо $s_П \approx 4$, позиції $\Theta_1+Q'_2$, (20)
для $LaNi_4B$ при T=273-309 К маємо $s_П \approx 2$, позиції Θ_1,
для $LaNi_3Co_2$ при T=298-333 К маємо $s_П \approx 6$, позиції Q_1,
для $LaCo_4B$ при T=294-324 К маємо $s_П \approx 4$, позиції $\Theta_1+Q'_2$.

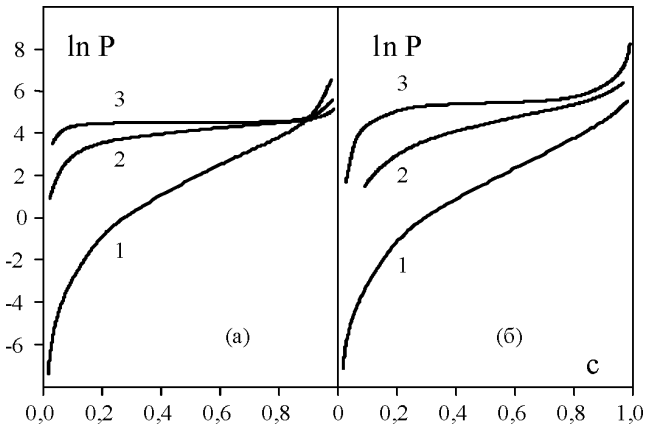


Рис. 2. Ізотерми розчинності водню, U=1 еВ, a=10^{-2} еВ/Па: (а) – D=1 Па$^{-1/2}$, 1/kT=1; 5; 20 еВ$^{-1}$ (криві 1, 2, 3). (б) – kT = 1 еВ. D=1; 10; 100 Па$^{-1/2}$ (криві 1, 2, 3).

На рис. 3 приведені експериментальні ізотерми розчинності водню в деяких подвійних системах досліджуваної структури [1, 13, 17, 19, 21]. Для всіх систем на ізотермах є або з'являється з пониженням температури плато, яке подовжується зі зменшенням температури. По ходу всіх ізотерм можна визначити граничну розчинність SП водню та передбачуваний тип міжвузловин, зайнятих атомами водню, для кожної конкретної системи. Зміна температури може зумовити перерозподіл атомів водню на міжвузловини іншого типу.

Наявність вигинів на ізотермах для $LaNi_3Co_2$ при T=298 и 313 К в області s=4 може вказувати на те, що з підвищенням температури відбувається перерозподіл атомів водню по міжвузловинах різного типу. Спочатку атоми водню переважно займали позиції $\Theta_1+Q'_2$, а з підвищенням

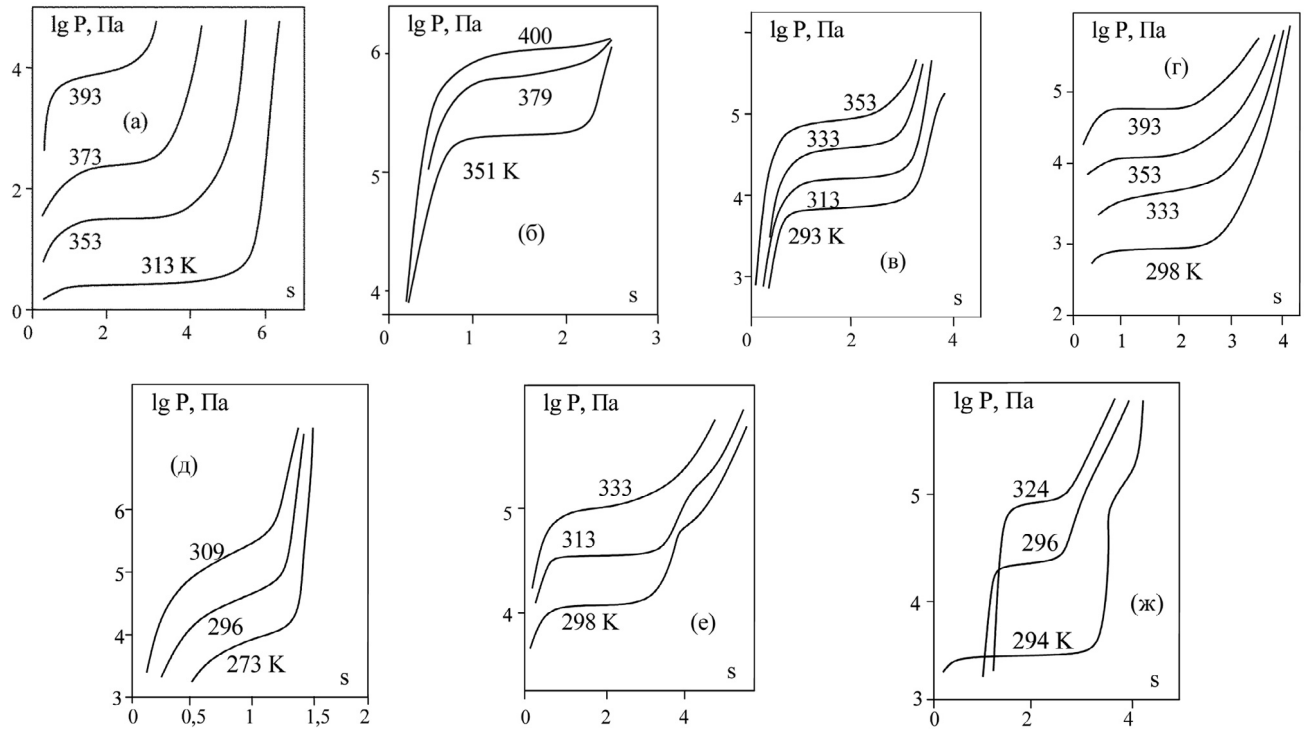


Рис. 3. Експериментальні ізотерми розчинності водню в подвійних $LaNi_5$ (а), $LaCu_5$ (б), $LaCo_5$ (в) та потрійних $LaNi_4Al$ (г), $LaNi_4B$ (д), $LaNi_3Co_2$ (е), $LaCo_4B$ (ж) системах для зазначених температур.

концентрації водню вони переходять у більш численні позиції Q_1. В системі $LaCo_4B$ атоми водню спочатку імовірно займають позиції $\Theta_1+\Theta_2$, $\Theta_1+Q'_2$. Намічається також поява вигину на експериментальній ізотермі у фазі $LaCo_5$ при температурі 293 К, який, мабуть, відповідає переходу атомів водню з насичених позицій $\Theta_1+Q'_2$ в другі міжвузловини. Таке перерозподілення атомів водню фактично є фазовими переходами, а наявність вигинів на ізотермах свідчать про прояв таких фазових перетворень.

Таким чином, розрахункові ізотерми розчинності водню знаходяться у відповідності з експериментальними даними. По виду залежності lnP от s можна судити про характер розподілу атомів водню в системі, про можливість перерозподілу зі зміною температури атомів водню по міжвузловинах різного типу, про наявність температурних і концентраційних фазових переходів, обумовлених переходом атомів водню в міжвузловини іншого типу. Не виключається також, що наявність плато на ізотермах може бути викликано двохфазністю стану системи, що в теперішньому розгляді не перевіряється.

2. Практичне застосування сплавів типу AB_5

2.1. Металлогідридні накопичувачі водню

Ось вже більше 50 років людство намагається використовувати воденьсорбційні властивості металів і сплавів для вирішення різних науково-технічних завдань. За цей час було досліджено багато хімічних елементів та їх сплавів і сполук. З урахуванням особливостей термодинаміки процесів сорбції та десорбції водню, що залежать від хімічного складу твердого тіла, що піддається реакції наводнення, металогідриди вже знайшли широке застосування.

Інтерес до таких сполук обумовлений їх високою водородоємністю. У посудині, заповненій металогідридом, можна зберігати водню в 2–3 рази більше ніж, якби цю ж ємність заповнити рідким воднем. Спосіб зберігання водню в металогідриди вигідно відрізняється від газобалонного і криогенного. Він безпечний і вимагає більш низьких витрат на обслуговування. Тому всесвітньо відомими компаніями налагоджений серійний випуск всіляких модифікацій металогідридних накопичувачів водню, що мають різну конструкцію.

Металогідридні накопичувачі можуть використовуватися як для безпечного і компактного зберігання водню, так і для вирішення деяких інших завдань, перерахованих нижче.

1. Очищення водню – видалення з водню до одиниць ppm домішок.
2. Відділення водню – виділення водню з суміші, що містить від 1 до 90% неводородних атомів і молекул.
3. Поділ ізотопів – протію, дейтерію і тритію.
4. Компримування водню – водень сорбується при низькій температурі, а десорбується при більш високій температурі, створюючи високий тиск.
5. Акумулювання тепла – процес заснований на використанні теплового ефекту (20–60 кДж / моль) реакції гідрування/дегідрування для поглинання або виділення тепла.

2.1.1. Механізм вибору матеріалу – сорбенту водню

В розроблених накопичувачах використовували сплав-накопичувач водню типу AB_5, виготовлений на основі комерційної церієвої лігатури (R = Ce / 82,9% / – La – Pr – Nd – Fe – Al), а також лантану і нікелю технічної чистоти.

Склад сплаву був підібраний таким чином, щоб забезпечити рівноважний тиск водню над МГ ~ 10 бар при кімнатній температурі.

З цією метою, використовуючи літературні дані про подвійні діаграмах стану Ce-La, La-Ni і Ce-Ni, був розрахований і підібраний хімічний склад робочого сплаву з потрібними характеристиками. Була розрахована і побудована потрійна діаграма Ce-La-Ni, (діаграма стану якої в літературі відсутня).

При термічному 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. 4. наведені термічні криві (а) – вихідного матеріалу на основі мішметалу, і (б) – сплаву складу $Ce_{7,5}La_{9,3}Ni_{83}$ % (ат), використаного для накопичувача/компресора.

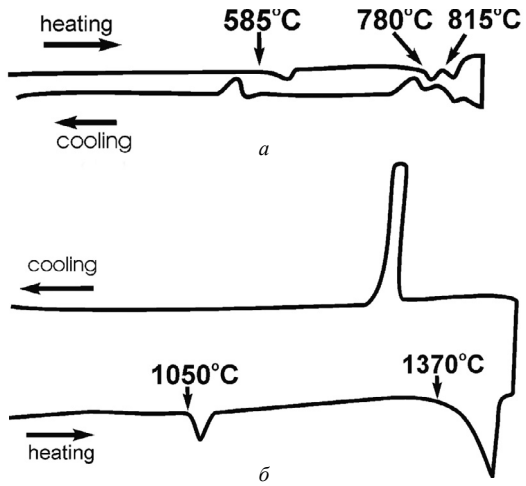


Рис. 4 – Термічні криві: (а)– вихідний мішметалл; (б) – сплав складу $Ce_{7,5}La_{9,3}Ni_{83}$.

На кривій нагріву вихідного Mm спостерігається 3 термічних ефекта: перший при температурі 595 °С – природа якого невідома, та 2 термічних ефекта при 780 °С и 815 °С; ефект при 780 °С пов'язаний з поліморфним перетворенням у чистому Ce $\gamma \rightarrow \delta$ 726 ± 5 °С, а другий відповідає за плавлення чистого церію при 815 °С. 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. 4 (б)) на кривій нагріву свідчить про те, що фазовий склад сплаву зміще-

ний у бік фази багатої лантаном (див. діагр. стан. La-Ni). На ній сполука $LaNi_5$ плавиться конгруентно при температурі 1340 °С, а сполука La_2Ni_7 утворюється по перитектичній реакції $La + LaNi_5 \rightleftarrows \beta - La_2Ni_7$ при 1014 °С.

Таким чином, металогідрид, використовуваний нами у накопичу-вачі/компресорі, 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.

2.1.2. Підготовка сплаву до роботи

Сплав виплавлявся у вигляді злитків (маса одного злитка ~100г). Злитки сплаву подрібнювали і отриманий порошок (розмір частинок менше 1 мм) завантажувався у МГ контейнер накопичувача, після чого завантажувальний штуцер контейнера (поз. 4 на рис. 3.5) заварювали.

Кількість завантаженого у контейнер матеріалу становило 1,8 кг, що відповідає щільності засипки 3 г/см^3.

Активацію матеріалу проводили безпосередньо у контейнері, шляхом нагрівання до 300 °С у динамічному вакуумі протягом 1 години, охолодження до кімнатної температури, і наступного витримування у водні під тиском 50 бар при циклічному нагріванні до 200°С і охолодженні до кімнатної температури. Після триразового повторення останньої операції виміряна оборотна водневоємність матеріалу (P_{H2}=10…100 бар; T=20…220 °С) склала 122 нсм^3/г (4,68 Н/AB_5), що відповідає ємності накопичувача за воднем 220 ндм^3.

2.1.3. Малогабаритні накопичувачі водню на основі сплавів AB_5

В даний час в Інституті проблем матеріалознавства Національної академії наук України у відділі №67 розроблена серія металогідридних накопичувачів різного призначення. Інтерметалічні сполуки, що використані в цих накопичувачах, підбиралися, виходячи з пропонованих споживачем індивідуальних вимог по температурі і тиску водню. Звичайно застосовуються сплави типу AB_5 і AB з різними добавками.

Судини, в яких розміщуються металогідриди, розраховані на тиск 15 – 20 МПа з двократним запасом міцності. Водень з накопичувачів може подаватися при кімнатній температурі під тиском від 0,1 до 5 МПа і при нагріванні до 100 °С – від 4 до 16 МПа. При нагріванні до 300 °С водень можна отримувати під тиском 20 МПа. У накопичувачах цієї модифікації використовуються зовнішні і внутрішні теплообмінники.

Ємність накопичувачів варіюється від одиниць літрів до кількох тисяч. Кожен накопичувач забезпечений манометром, одночасно використовуваним як запобіжний клапана.

На фотографіях (рис. 5, рис. 6, рис. 7, рис. 8) представлені накопичувачі водню різної ємності, трьох модифікацій (“Alsav”, “Viachbog” і “Dmisch”), призначені для експлуатації в лабораторних умовах в комплекті з лабораторними паливними елементами. Також вони можуть бути використані для інших цілей в якості джерел водню.



а



б

Рис. 5. Накопичувачі водню модифікації “Viachbog”:(а) судини високого тиску для зберігання водню ємністю 3, 10, 15 і 75 літрів; (б) накопичувачі водню.



а

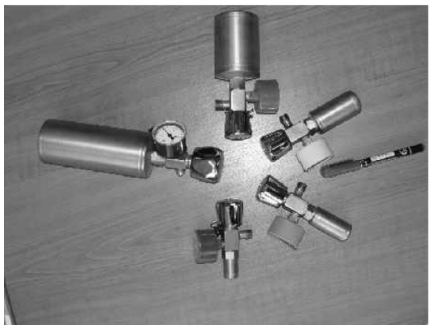


б

Рис. 6. Накопичувачі водню модифікації “Alsav”: (а) судини високого тиску для зберігання водню ємністю 3, 10, 15, 75 і 170 літрів; (б) накопичувачі водню.



а



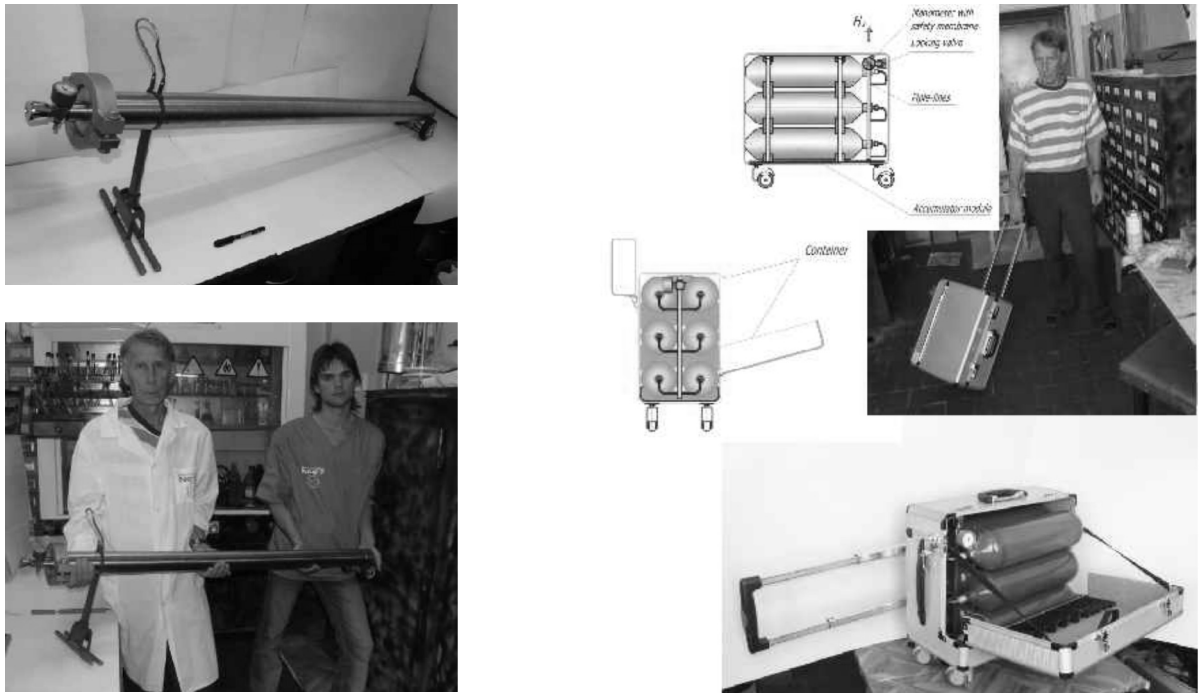
б

Рис. 7. Накопичувачі водню модифікації “Dmisch”: (а) судини високого тиску для зберігання водню ємністю 3, 10, 15, 75 і 170 літрів; (б накопичувачі водню.



а *б*

Рис. 8. Накопичувачі водню “Dmisch”, укомплектовані теплообмінниками, що живляться від джерел постійного струму 12В.



а *б*

“Svetzag – 2000”
Габарити: Довжина -1410 мм; Довжина фланця – 180 мм; Довжина робочого реактора 70 мм; Маса накопичувача 25,5 кг; Маса металогідриду 7,5 кг; Воднеємність 2000 л; Робочий тиск 15 МПа (300 °С); Робочий тиск 0,3 0,5 МПа (30 °С); Хімічні композити метало-гідриду AB5 + Mg сплав

“Vezayf – 7000”
Габарити: Довжина 480 мм; Висота 440 мм; Ширина 300 мм; Кількість модулів 6 штук. Маса модуля 9,8 кг; Маса металогідриди в модулі 8 кг; Обсяг водню в модулі 1200 л. Загальний обсяг всієї системи накопичувачів 7000 л; Загальна маса накопичувача 63 кг; Загальна маса металогідриди 48 кг; Робочий тиск 0,3 0,5 МПа (Т=30 °С)

Рис. 9. Металлогидридные накопители водорода большой емкости: (а) – 2000 литров, (б) – 700 литров.

2.2. Воднева автономна металогідридний пальник

Металогідридний пальник, пристрій який показано на рис. 10, призначений як для пайки, плавки, мініатюрних деталей з високотемпературних матеріалів, так і для різання фольги та проведення інших спеціальних робіт, що вимагають високотемпературного локального нагріву.

Пальник розроблено на основі досвіду створення воднених накопичувачів ємністю 1 ... 100 літрів водню. Пальник складається з циліндричного контейнера заповненого металогідридом, фільтруючого елемента, запорно-регулюючого пристрою, инжекторного сопла, камери змішування, вихідного сопла, манометра і пристрою підпалу горючої суміші на п’єзоелементі.

Контейнер виготовлено з нержавіючої сталі з товщиною стінки циліндра 1,5 мм. Фільтруючий елемент складається з трубчастого корпусу, виготовленого з нержавіючої сталі з зовнішнім діаметром 8 мм і 5 мікронного фільтруючого елемента з пористого фторопласту. Запорно-регулюючий пристрій, що має осьовий канал для виходу водню до інжекторного сопла, забезпечує необхідну витрату водню при проведенні конкретних робіт.

Основні технічні характеристики пальника:

- Внутрішній об’єм контейнеру – 60 см^3;
- маса металогідриду – 0,18 кг;
- Воднеємність – 30 л;

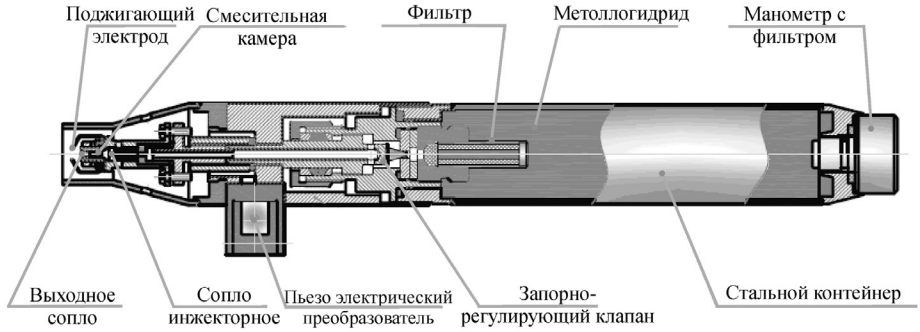


Рис. 10. Водневий автономний метало гідридний пальник для різання і пайки металі.

- загальна маса – 0,45 кг;
- робочий тиск при кімнатній температурі – 0,2 ... 0,5 МПа;
- максимальний робочий тиск – 1 МПа;
- Довжина 245 мм; – діаметр 29 мм.

Висновки

Таким чином в ході виконання проекту були поведені теоретичні та експериментальні дослідження сплавів AB_5.

Вивчення ізоплет може дозволити з використанням отриманих формул визначити по ходу графіків енергетичний параметр U, коефіцієнт а для кожної конкретної системи та її фаз, виявити фазові перетворення, оцінити їх концентраційний інтервал. Зіставляючи формулу з експериментальними ізоплетами, можна виявити чи розподіляються атоми водню в позиціях різного типу.

Крім того, було розглянуто практичне застосування сплаву типу AB_5, а також методика приготування і дослідження гідридів інтерметалічних сполук рідкісноземельних металів. Були розглянуті конструктивні і методичні особливості обладнання для вивчення водень-сорбційних характеристик металогідридів.

Металогідриди, що використовується нами в накопичувачі / компресорі, 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.

В рамках проекту розроблена і виготовлена серія металогідридних накопичувачів різного призначення.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Галактионова Н.А. Водород в металлах. – М.: Металлургия, 1967. – 303 с.

2. Морозов А.Н. Водород и азот в стали. – М.: Металлургия, 1968. – 283 с.

3. Маккей Х. Водородные соединения металлов. – М.: Мир, 1968. – 244 с.

4. Мюллер В., Блэкледж Д., Либовиц Дж. (Ред.).- М.: Атомиздат, 1973. – 429 с.

5. Левинский Ю.В. Диаграммы состояния металлов с газами. – М.: Металлургия, 1975. – 295 с.

6. Антонова М. М. Свойства гидридов металлов. Справочник. – Киев: Наукова думка, 1975. – 127 с.

7. Алефельд Г., Фелькль И. (Ред.). Водород в металлах. – М.: Мир, 1981. – Т. 2. – 432 с.

8. Чернега Д.Ф., Бялик О.М., Иванчук Д.Ф., Ремизов Г.А. Газы в цветных металлах и сплавах. – М.: Металлургия, 1982. – 176 с.

9. Гельд Н.В., Рябов Р.А., Мохрачева Л.П. Водород и физические свойства металлов и сплавов. – М.: Металлургия, 1985. – 232 с.

10. Колачев Б.А. Водородная хрупкость металлов. – М.: Металлургия, 1985. – 216 с.

11. Коган Я.Д., Колачев Б.А., Левинский Ю.В., Назимов О.П., Фишгойт А.В. Константы взаимодействия металлов с газами. Справочник. – М.: Металлургия, 1987. – 368 с.

12. Van Mal H.H., Bushow K.H.J., Miedema A.R. Hydrogen absorption in LaNi5 and related compounds: experimental observations and their explanation // J. Less-Common Metals.- 1974. – V. 35, N 1. – P. 65–76.

13. Shinar J., Shaltiel D., Davidov D. et al. Hydrogen sorption properties of La1-XCaXNi5 and La(Ni1-XCuX)5 systems // J. Less-Common Metals. – 1978. – V. 60. – P. 209–219.

14. Lartigue C., Percheron A., Acherd J. C. Thermodynamic and structural properties of LaNi5-XMnX compounds and their related hydrides // J. Less-Common Metals. – 1980. – V. 75, N 1. – P. 23–29.

15. Proceedings of Int. Symposium on the Properties and Applications of Metal Hydrides. – Toba. 1982. Part 1-4. // J. Less-Common Metals. – 1982. – V. 88.

16. Percheron-Guegan A., Lartigue C., Achard J. C. Correlations between the structural properties, the stability and the hydrogen content of substituted lanthanum-nickel (LaNi5) compounds // J. Less-Common Metals. – 1985. – V. 109, № 2. – P. 287–309.

17. Colinet C., Pasturel A. Enthalpies of formation and hydrogenation of La(Ni1-XCoX)5 compounds // J. Less-Common Metals. – 1987. – V. 134. – P. 109–122.

18. Proceedings of Int. Symposium on the Properties and Applications of Metal Hydrides. France. 1986. Part 2. // J. Less-Common Metals. – 1987. – V. 130. – P. 111.

19. Diaz H., Percheron-Guegan A., Achard J. C. // Int. J. Hydrogen Energy. – 1979. – V. 4, № 5. – P. 445–454.

20. Семененко К.Н., Малышев В.П., Петрова Л.А., Бурнашева В.В., Сарынин В.К. Взаимодействие LaNi5 с водородом // Изв. АН СССР. Неорг. Матер. – 1977. – Т. 13. № 11. – С. 2009 – 2013.

21. Патрикеев Ю.Б., Левинский Ю.В., Бадовский В.В., Филянд Ю.М. Термодинамика и диффузия водорода в сплавах LaCo5HX // Изв. АН СССР. Неорг. Матер. – 1984. – Т. 20, № 9.– С. 1503–1506.

22. Trefilov V.I., Schur D.V., Pishuk V.K. Investigation of metal-hydrogen systems for the purpose of their use for hydrogen storage // Proceed. 2nd Int. Symp. New Mater. Fuel Cell Modern Battery Systems. Canada, Montreal (Quebec). – 1997. – P. 601–609.

23. Schur D.V., Zaginaichenko S.Yu., Matysina Z.A., Smityukh I., Pishuk V.K. Hydrogen in lanthan-nickel storage alloys // Journ. Alloys and Compounds. – 2002. – V. 330–332, №. 1. – P. 70–75.

24. Загинайченко С.Ю., Матысина З.А., Милян М.С. Растворимость примеси в сплавах. // Деп. №2597 – В89. ВИНИТИ. – 1989. – 186 с.

25. Матысина З.А., Милян М.С. Теория растворимости примесей в упорядочивающихся фазах. – Днепропетровск: ДГУ, 1991. – 180 с.

26. Кан Р.У., Хаазен П.(Ред.) Физическое металловедение. – М.: Металлургия, 1987. – Т. 1, 2, 3. – 640, 624, 664 с.

27. Гольцов В.А. Водород в металлах. В: Атомно-водородная энергетика и технология. – М.: Атомиздат, 1978. Вып. 1.- С. 193–230.

ДОСЛІДЖЕННЯ ГІДРОФУЛЛЕРИТІВ $C_{60}H_x$

За відкриття і подальші дослідження фуллеренів Н.В. Крото, Р.Ф. Керлу, Р.Е. Смоллі в 1996 році була присуджена Нобелівська премія з хімії [1–7]. Теоретично водневоємнісна перспектива фуллеренових матеріалів виглядає досить оптимістично. У випадку приєднання до кожного атома вуглецю по одному атому водню (що цілком ймовірно) є можливість одержати сорбуючу матрицю на основі цих матеріалів, що дозволяє накопичувати до 7,7 % (мас.) водню.

Цей показник задовольняє і перевищує всі вимоги до такого класу матеріалів як Департаменту енергетики США, так і інших міжнародних організацій.

Тому пошук способу реверсивного і повного проведення реакції,

$$C_X + \frac{x}{2}H_2 \leftrightarrow C_XH_X, \quad x = 60,\ 70,\ 72,\ 84,$$

при врахуванні особливостей будови і властивостей дозволило б використовувати ці матеріали, як системи накопичення і зберігання водню в багатьох галузях техніки і технологій.

1. Умови проведення експериментів

Процеси сорбції-десорбції водню вивчали на установці типу Сівертса, приведеній на рис. 1. Насичення воднем зразків проводили під тиском газу H_2 120–150 бар і при температурі 500–700 К протягом 300–6000 хвил.

Перед гідруванням система продувалася воднем при кімнатній температурі і дегазувалася при нагріві до 673 К у вакуумі (10^{-5} торр) протягом декількох годин. Дослідження воднеємності проводили на прикладі порошку фуллериту C_{60}. Зразки завантажували в контейнер з платини.



Рис. 1. – Експериментальна установка, що виготовлена для дослідження процесів насичення воднем ВНМ

Термогравіметричний (TG) та диф-ференціально-термогравиметричний (DTG) аналізи гідрованних фуллеритів на повітрі в умовах динамічного нагріву від кімнатної температури до 1000^0C із швидкістю нагріву 100 °C /мін проводили на приладі "Дериватограф Q – 1500D".

2. Визначення характеристик процесу взаємодії фуллериту C_{60} з воднем

Різний вміст водню у фуллериті C_{60} експериментально досягався зміною часу витримки в певних термодинамічних умовах.

Усі дослідження проводилися в очищеному водні в діапазоні температур від 300 до 600 °C при тиску водню 12 МПа. З рис. 2(а) видно, що після 12 годинного вакуумування та десольватації зразка й виведення на стабільний бара-температурний режим роботи експериментальної установки й стабілізації адсорбційних та абсорбційних процесів на поверхні й в об'ємі зразка, проводилося поступове підвищення температури від 200 до 600 °C під тиском водню 13,0 МПа. Швидкість підвищення температури становила 0,125 град. у хвилину.

В ході 75 годинного експерименту встановлено, що сама більша швидкість зміни маси зразка спостерігалася в інтервалі між 1500 і 2500 хвилинами. Це у свою чергу відповідає температурному інтервалу 400–450 °C (рис. 2,б). Таким чином, експерименти показали, що оптимальною температурою для взаємодії водню з фуллеритом C_{60} є інтервал температур 400–450°C.

Ізотермічне гідрування протягом однієї години (при тиску 12 МПа, температурі 450 °C) чітко зафіксувало на 38 хвилині початок утворення першої гідридної фази $C_{60}H_6$ (рис. 3 (а)). При витримці зразка до 300 хв. (при тиску 12 МПа, температурі 450 °C) було одержано гідрофуллерит із вмістом водню до 2,9 мас. % у зразках, що відповідало формулі $C_{60}H_{24}$ (рис. 4).

При витримці зразка 350 хв. (при тиску 12 МПа, температурі 450°C), одержували гідрофуллерити з вмістом водню близько 3,7 мас.%., а при витримці 1200 хв. зразок насичується воднем до 5,3 мас. %, що відповідає $C_{60}H_{41}$ середньоарифметичній формулі, яку можна записати у вигляді формули $C_{60}H_{42\pm x}$ (де х величина від 1 до 6, що визначає відмінність у кількості атомів водню на кожній фуллереновій молекулі).

При тривалості гідрування до 3000 хвилин одержували гідриди фуллеритів до 6,2 мас. % ($C_{60}H_{48}$).

З отриманих результатів видно, що ступінь гідрування фуллериту, залежить від часу витримки зразка при дано-

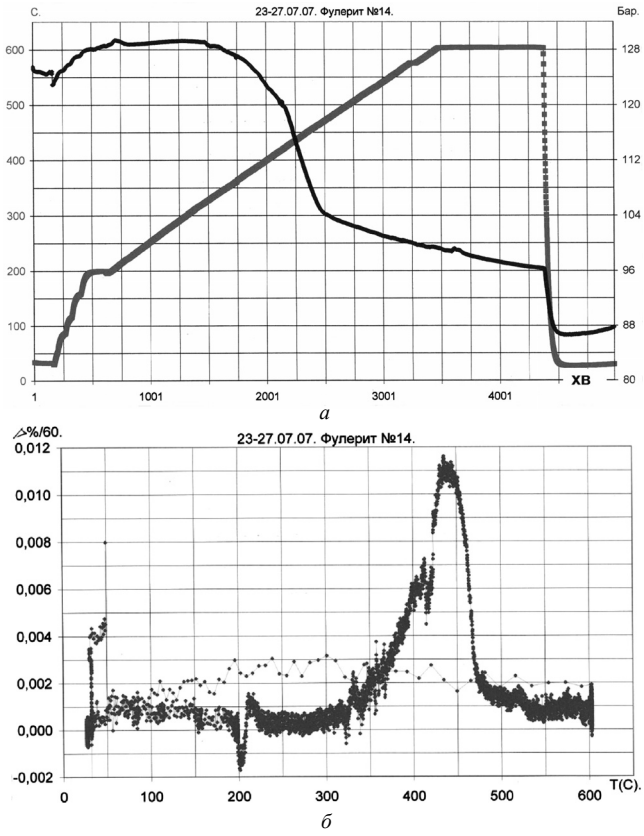


Рис. 2. – Результати дослідження особливостей взаємодії водню з фуллеритом при поступовому підвищенні температури: а – залежність зміни тиску водню в реакторі від температури в часі, б – Залежність швидкості взаємодії від температури

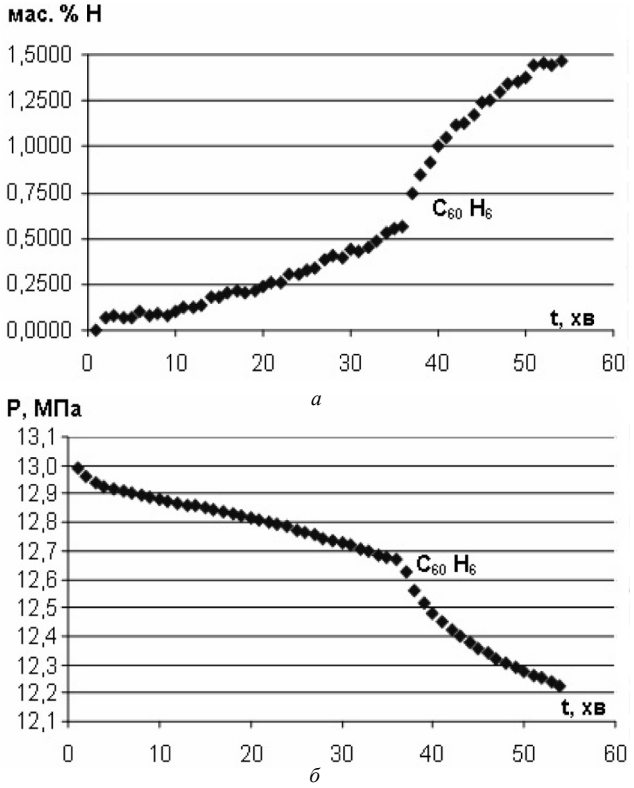


Рис. 3.(а) – Ізотерми зміни вмісту водню в зразках а – вміст водню в зразках; б – зміна тиску водню в реакторі від часу гідрування фуллерита C_{60}, (T = 450 °C, 12 МПа t = 60 хв.)

му режимі та набагато перевищує здатність нерозчинних ВНМ сорбувати водень. Так при витримці до 300 хвилин зразки насичуються до 2,9 мас. % водню, що відповідає гідрофуллериту $C_{60}H_{24}$, а витримка понад 1200 хвилини вже дозволяє одержувати гідрофуллерени, що містять до 6,2 мас. % водню, що відповідає гідрофуллериту $C_{60}H_{48}$.

3. Особливості утворення гідрофуллеритів

Перед розглядом процесів взаємодії водню з фуллеритом слід розглянути особливості утворення гідрофуллеритів. При цьому слід зазначити, що водень, який входить до їх складу, знаходиться в фуллеритах у різних енергетичних станах і геометричних позиціях. Відомо, щонайменше, два стани водню в гідрофуллериті: гратковий і фуллерований водень.

а) гратковий водень – це водень у стані твердого розчину, розподілений у міжвузловинах гратки. Його стан визначається енергією міжатомної взаємодії, у тому числі і з молекулами фуллерену. Вміст водню відповідає сполуці $C_{60}H_x$, де x – просте число (менше 6), яке залежить від структури кристалу.

Геометрія кубічних граток дозволяє ввести в їхні міжвузловини при визначених термодинамічних умовах деяку кількість атомів водню (у ГЦК – максимум до 2, а в ОЦК – максимум до 6 атомів водню на один вузол або молекулу фуллерена за умови, якщо атоми водню розташовуються в тетрапозиціях). Тому при вивченні твердого розчину водню (тобто граткового водню) у фуллериті C_{60} із ГЦК граткою розглядають максимальний вміст водню на одну молекулу фуллерену, що дорівнює двом атомам і відповідає формулі $C_{60}H_2$, а для ОЦК гратки – формулі $C_{60}H_6$, тобто дорівнює 6 атомам на молекулу фуллерену. Вважається, що останні структури є стабільними при температурах нижче 293 К [8–9].

б) фуллерований водень – це водень, атоми якого хімічно зв'язані з атомами вуглецю, що утворюють каркас молекул фуллерену. Такий водень також може знаходитися у двох станах: екзо- і ендостані. Він входить до складу продукту процесу безпосереднього гідрування молекул фуллерену, що знаходяться у вузлах кристалічної гратки. Тобто гідровані молекули фуллерену розташовуються у вузлах кристалічнної гратки, представляючи собою найпростіші частки гідрофуллериту.

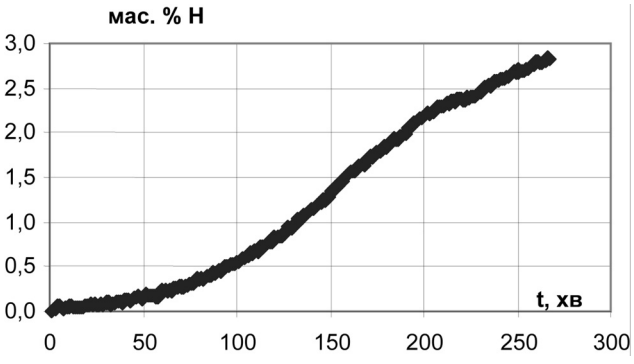


Рис. 4 (б) – Ізотерма зміни вмісту водню в зразку від часу гідрування фуллериту C_{60} (P = 12МПа, T = 450 °C, t = 250 хв.)

4. Абсорбція водню граткою фуллериту C_{60}

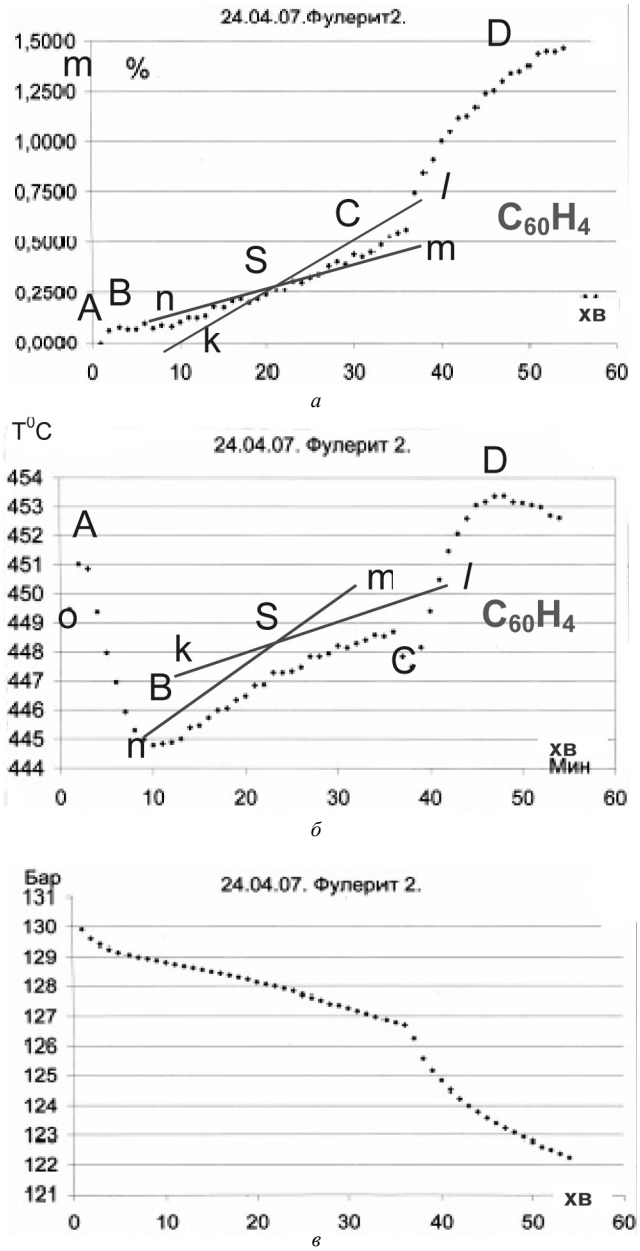
При вивченні фізичної абсорбції водню граткою фуллерита С60 розглядалися три основні експериментальні залежності (рис. 5):

1) змінення масси зразка у часі (рис. 5 (а));

2) змінення температури зразка у часі (рис. 5 (б));

3) змінення тиску водню в реакторі у часі (рис. 5 (в)).

Після розгляду експериментальних даних і теоретичних розрахунків можна слідуючим чином охарактеризувати ефекти, що існують на експериментальних кривих (рис. 5). В ході процесу абсорбції водень дифундує по окта- і тетраміжвузловинах. При переході з окта- в тетраміжвузловини молекула водню проходить процес дисоціації (споживаючи при цьому енергію). При подальшому русі в об'єм фуллериту атоми водню потрапляють з тетра- в октаміжвузловини, де рекомбінують утворюючи молекулу (виділяючи при цьому енергію). Процеси дисоціації і рекомбінації протікають послідовно до повного заповнення октаміжвузловин і утворення молекулярної ГЦК гратки водню.



а

б

в

Рис. 5 – Утворення твердого розчину водню в фуллериті, тільки з додатковими допоміжними лініями "kl" та "nm", що відповідають абсорбції молекулярного водню "nS" та дисоціативній абсорбції "Sl" атомарного водню а – змінення маси зразка в часі; б – змінення температури зразка в часі; в – змінення тиску водню в реакторі в часі. Крапка "0" – початок вимірювань, що відповідає нулю хвилин; "А" – три хвилини; "В" – десять хвилин; S – 23 хвилини; "С" – 27 хвилин; К > 30 хвилин. Відстань між крапками на графіках відповідає проміжку часу в одну хвилину

Енергія активації цього процесу буде складатися з енергій активації елементарних актів, які складають дану послідовність. Доки будуть існувати вільні октаміжвузловини, до тих пір кількість актів дисоціації буде дорівнювати кількості актів рекомбінації (рис. 5, а та б "nS"). При завершенні процесу заповнення воднем октаміжвузловин ГЦК гратки фуллерита (рис. 5, а та б точка "S") обидві молекулярні підгратки будуть містити рівну кількість молекул в елементарних гратках. Утворений твердий розчин можна записати так:

$$C_{60} + H_2 = C_{60}H_2$$

Далі процес абсорбції водню йде шляхом заповнення тетраміжвузловин атомарним воднем. Але в цьому випадку енерговитрати на дисоціацію не будуть компенсуватися наступними екзоефектами реакцій рекомбінації. Тому сумарне енергоспоживання цього процесу буде обумовлене тільки енергією активації процесу дисоціації молекул водню (рис. 5, а та б "Sl").

У разі заповнення всіх тетраміжвузловин вміст водню в фуллериті подвоюється, оскільки в ГЦК гратці кожній октаміжвузловині відповідає дві тетраміжвузловини. Утворений твердий розчин можна виразити рівнянням:

$$C_{60} + H_2 + 2H = C_{60}H_4$$

Атомно-молекулярна підгратка водню буде містити три водневих частки (одну молекулу та два атоми) на одну молекулу фуллерену.

На цьому процес фізичної абсорбції водню фуллеритом закінчується. При зменшенні тиску водню процес абсорбції змінюється процесом десорбції і увесь процес іде в зворотньому напрямку.

З точки зору молекулярно-кінетичної теорії такий механізм абсорбції водню фуллеритом цілком можливий, якщо розглядати взаємодіючі атоми і молекули у вигляді жорстких сфер.

5. Фуллерований водень

Аналізуючи експериментальні дані по хемосорбції водню слід зазначити, що цей процес також відбувається у дві стадії. До першої стадії можна віднести рівномірне гідрування молекул фуллерену по всьому об'єму фуллериту до 36–48 атомів водню. Друга стадія на кінетичних кривих виражена параболічною залежністю. Це свідчить про дифузійнолімітований характер перебігу процесу (рис. 6–7).

Для вивчення першої стадії хемосорбції була проведена серія експериментів. Результати експериментальних даних занесені до табл. 1.

Аналіз результатів показав, що температурний інтервал першої стадії хемосорбції ($T_I - T_{II} = \Delta T$) не залежить від швидкості підвищення температури і відповідає інтервалу близько 115–125 градусів, в той час, як зміна цього температурного інтервалу може тривати протягом від 60 до 2000 хвилин. Однак слід зазначити, що збільшення швидкості підвищення температури (V_H) значно впливає на початок взаємодії, зміщуючи його в більш високотемпературну область (табл. 1; T_I). При низьких швидкостях нагріву реакція протікає більш повною (Δm).

Зі збільшенням швидкості підйому температури збільшується середня швидкість зміни маси фуллериту в часі ($V_{\Delta m}{}^t$). При цьому середня маса водню, що поглинаєтьсяя на один градус підйому температури залишається постійною для будь-якої швидкості нагріву ($V_{\Delta m}{}^t$ = =const).

Виходячи з вищесказаного і звертаючи увагу на поведінку останніх двох параметрів $V_{\Delta m}{}^t$ і $V_{\Delta m}{}^T$ можна зробити висновок, що гідрування фуллеренової молекули є енергорегульованим процесом, у якому температура системи визначає кількість атомів водню на оболонці фуллеренової молекули. Цей висновок має велике значення для подальшого дослідження системи фуллерен-водень і особливо для прикладного її використання.

Таким чином, можна зробити висновок, що водень у гратці фуллериту при T=450 °C зберігає високу рухливість до загальної його концентрації 5,5–6,2 мас. %, що відповідає > 48 атомам водню, хемосорбованими кожною молекулою C60. Після цього процес взаємодії лімітується дифузійними процесами.

Так, при гідруванні молекули C_{60} в ГЦК гратці фуллериту, енергія активації реакції взаємодії водню з фуллеритом різко змінюється після приєднання до кожної молекули 48 атомів водню, при цьому швидкість реакції зменшується.

Оскільки кожна молекула в ГЦК гратці має 12 найближчих сусідів, то цілком ймовірно, за зв'язок з кожним сусідом відповідальний один з 12, що залишилися незв'язані з воднем електронів (12 електронів з 60 "π-електронів", відповідальних за зовнішні зв'язки молекули фуллерену). Кожен з 12 електронів, очевидно, належить одному з локальних енергетичних центрів на поверхні каркасу фуллеренової молекули. Такими ідентичними енергетичними центрами на поверхні каркасу молекули C_{60} можуть бути 12 пентагонів.

При приєднанні 48 атомів водню у кожного з пентагонів залишається по одному "π-електрону" спареному з аналогічним електроном сусідньої фуллеренової молекули. При розриві цих зв'язків молекули C_{60} втрачають зв'язок між собою, приєднуючи на звільнені зв'язки атоми водню. При цьому кристалічна гратка руйнується, а фуллерит перетворюється на гідрофуллерен, що представляє собою смолоподібну густу массу. На рис 9, відображено експериментальну криву гідрування фуллеренової молекули C_{60}. Стрілкою відмічено вміст фуллерованого водню ($H_ф$). Місце перелому експериментальної кривої при 6,2 мас. % водню відповідає концентрації 48 атомів водню, що приєднані до каркасу фуллеренової молекули.

Оскільки на другій стадії хемосорбції процес взаємодії водню з фуллеритом підкоряється моделі оболонки, що стискається [10-11], то у цьому випадку не слід очікувати рівномірного розподілу водню між усіма фуллереновими молекулами (тобто формування молекул з однаковою кількістю атомів водню). Цим процес другої стадії хемосорбції у фуллериті відрізняється від попередніх процесів.

Рентгенограми зразків гідрофуллериту C_{60} з різним вмістом сорбованного водню показали, що параметр кубічної гранецентрованної гратки гідрофуллерита C_{60} при нормальних умовах (кімнатній температурі та нормальному тиску) дорівнює 14,176 Å.

Як показали експерименти в результаті насичення фуллериту воднем структура гідрофуллериту не змінюється,

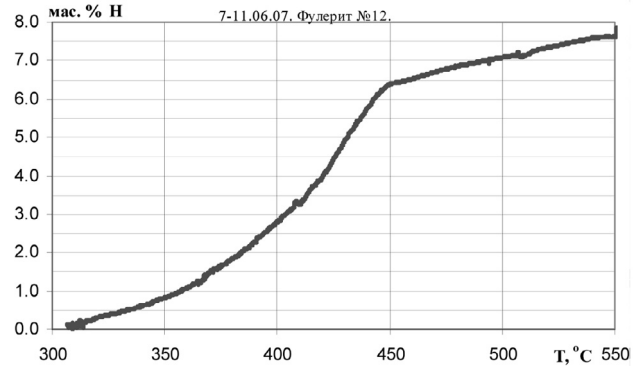
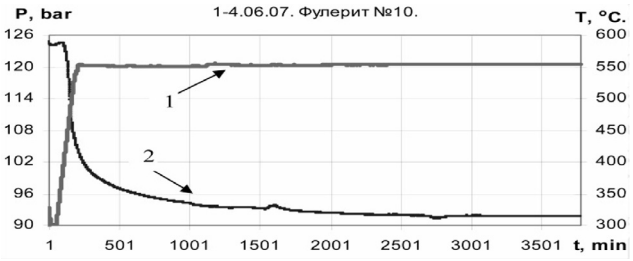
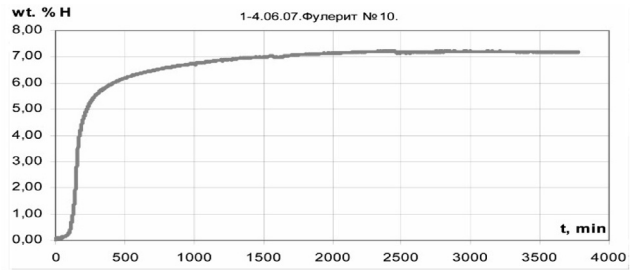


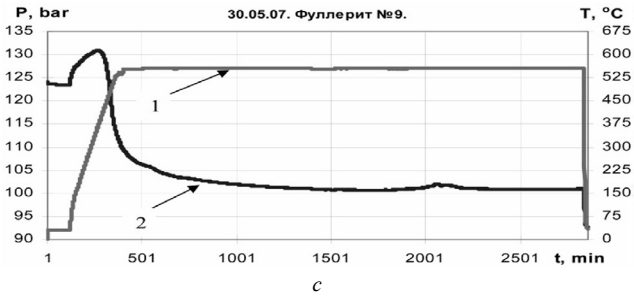
Рис. 6 – Температурна залежність зміни маси зразка фуллериту



a



b



c

Рис. 7 – Залежність швидкості взаємодії водень–фуллерит від швидкості підйому температури ((a), (b) – 3,2 градуси за хв)

Таблиця 1.

Зведена таблиця експериментальних і розрахункових даних, отриманих при вивченні I стадії хемосорбції водню фуллеритом

№ Експеримента	V_H (°C/мин) Швидкість нагріву зразка	T_I (°C) Температура початку I-стадії хемосорб.	T_{II} (°C) Температура початку II-стадії хемосорб.	ΔT(°C) Температурний інтервал реалізації I-стадії хемосорб. ($T_I - T_{II}$)	Δm (мас. %) Змінення маси протягом I-стадии хемосорб.	t_I (хв.) довжина I стадии хемосорб.	$V^t_{\Delta m}$ $\left(\frac{\text{мас.\%}}{\text{хв.}}\right)$ Середня швидкість змінення маси в часі $(\frac{\Delta m}{t_I})$	$V^T_{\Delta m}$ $\left(\frac{\text{мас.\%}}{^\circ\text{C}}\right)$ Середня маса поглинаємого водню на один градус підйому температури $(\frac{\Delta m}{\Delta T})$
12	0,061	314	436	122	5,9	2000	0,0030	0,048
14	0,125	340	460	120	5,8	1100	0,0052	0,048
13	0,139	346	465	119	5,8	1000	0,0058	0,049
9	1,34	380	503	123	5,5	92	0,060	0,045
10	1,91	400	516	116	5,38	61	0,088	0,046

однак параметр гранецентрованої гратки збільшується пропорційно вмісту водню аж до a = 15,14 Å у зразка з 5,3 мас. % водню.

Насичення гідрофуллериту до вмісту водню понад 5,7 мас. % призводить до аморфізації структури. На дифрактограмі зразка з 5 мас. % водню усе ще можна спостерігати дифракційні рефлекси, відповідні до кристалічної структури, а на дифрактограмі зразка з 5,7 мас. % водню замість дифракційних ліній спостерігаються тільки дуже широкі й слабкі піки (галло), яким відповідає аморфізація зразка й деструкція кристалічної гратки. Ці дані добре збігаються з результатами наших попередніх досліджень, що показують, що ~5 мас. % є межею стійкості гратки фуллерита C_{60} у цих термодинамічних умовах, але не молекули фуллерена.

Інфрачервоні спектри зразків із різним ступенем гідрування молекул фуллерену відбивають коливання граток (при $\lambda < 1500$ см$^{-1}$) і коливання С-Н зв'язків (при $\lambda \sim 2700–3000$ см$^{-1}$). На них видно чіткі зміни в деяких спектральних областях при збільшенні вмісту водню. Відповідно до даних рентгенівських досліджень зразків гідрофуллериту С60 велика зміна кривих спостерігається в дуже відновлених зразках (5,5 мас. %).

Згідно експериментальним даним часткове руйнування граток фуллерита починається у зразках із приблизно 5 мас. % водню й більше. Спектри коливання С-Н зв'язків гідрофуллеренів проявляються на них у вигляді піків при 2833, 2862, 2911, 2945 см$^{-1}$ (у зразка з 5,5 мас. % водню). У спектральній області, де звичайно проявляються валентні коливання С-Н ароматичних сполук і поліциклічних ароматичних вуглеводнів, виявлені також широкі більш слабкі піки із центрами приблизно при 3020 і 3044 см$^{-1}$. Ці піки обумовлені частковим руйнуванням граткової структури та утворенням більших вуглецьводневих фрагментів $C_{60}Hx$.

6. Корреляція швидкості взаємодії зі швидкістю підвищення температури

При проведенні досліджень процесів взаємодії водню з фуллеритом були відмічені деякі значні моменти. До них можна віднести як процеси в кристалічній гратці фуллериту, так і у каркасі самої фуллеренової молекули.

При тривалій витримці фуллериту у водні виявлено ефект кореляції швидкості взаємодії зі швидкістю підвищення температури (табл. 1). Його можна пояснити тим, що при достатньому часі взаємодії (достатньому для дифузії атому водню і формування хімічного зв'язку) атома водню з атомом вуглецю лімітуючим параметром являється енергетичний стан системи (тобто енергія активації кожного наступного елементарного акту взаємодії). З підвищенням температури кожен приєднаний атом водню перетворює $C_{60}H_n$ початкову сполуку (молекулу фуллерену з n-приєднаними атомами водню) у нову сполуку $C_{60}H_{n+1}$. Знов утворена система потребує додаткової енергії для формування нового С-Н зв'язку. Ця енергія додається до системи з допомогою підвищення температури. Визначений інтервал температур відповідає строго визначеному числу приєднаних атомів водню.

Тому розглядаючи процеси у фуллериті необхідно враховувати той факт, що кожна молекула C_{60} знаходитися (як мінімум) у 61 енергетичному стані (C_{60}, $C_{60}H_{n+1}$,…, $C_{60}H_{60}$). Кожен енергетичний стан відповідає визначеній зовсім конкретній хімічній сполуці, яка має свої власні фізико-хімічні властивості. На зразок того, як молекула бензолу змінює свої властивості при заміщенні одного, двох і т.д. атомів водню, так і фуллеренова молекула змінюючи свій хімічний склад змінює свою електронну щільність і свої фізико-хімічні властивості.

Згідно з експериментальними даними (рис. 2,а) з підвищенням температури термодинамічна ймовірність перебігу всіх 60 реакцій збільшується. Однак на кінцевому етапі взаємодії у зв'язку зі збільшенням міжмолекулярної електронної щільності протікають інші процеси, які лімітують швидкість взаємодії. Ми вважаємо, що параболічний характер залежності взаємодії водень-фуллерен після приєднання атомів водню вище кількості, відповідного тридцяти шести, пояснюється не тільки ускладненням дифузійних процесів у кристалі фуллериту, а й процесами у самій фуллереновій молекулі (при концентрації вище сорока восьми атомів водню – H_{48}). Вони у першу чергу визначаються перебудовою п'ятого подвійного зв'язку у п'ятитомних молекулах, відповідаючого

за об'єднання п'ятитомних молекул у пари. В результаті цього пари утворюють єдину самостійну електронну конструкцію у каркасі C_{60}.

Таким чином, ефект кореляції швидкості взаємодії зі швидкістю підвищення температури можна пояснити тим, що енергія активації кожного наступного акта приєднання атома водню вище попередньої [10–11].

7. Загальний вміст водню в фуллериті

З огляду на запропоновану модель та експериментальні дані [10–11], отримані при гідруванні фуллериту, слід зазначити, що на практиці при аналізі експериментальних даних зраза, що гідрується, слід враховувати обидві складові як гратковий (рис. 8), так і фуллерованний (рис. 9) водень.

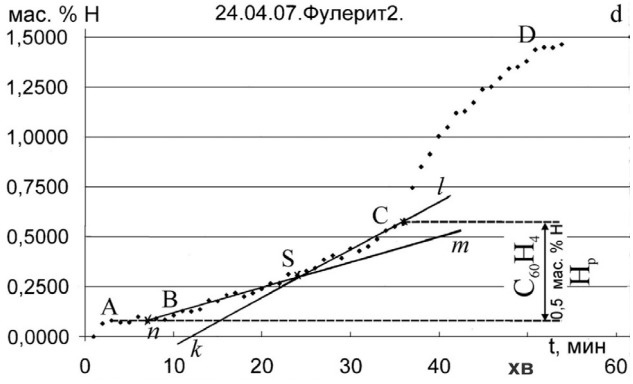


Рис. 8. – Гратковий водень. Адсорбція H_2 ("nS") і абсорбційна дисоціація ("Sl") в ГЦК гратці фуллериту. Стрілкою відмічено вміст граткового водню (H_p)

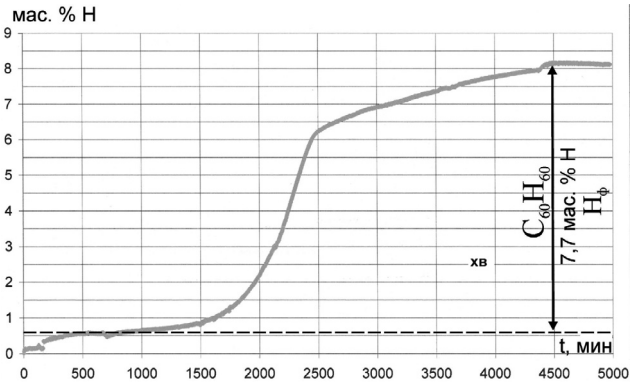


Рис. 9. – Фуллерований водень $C_{60}H_x$. Гідрування фуллеренової молекули C_{60}. Стрілкою відмічено вміст фуллерованого водню ($H_ф$)

У ході проведення процесу насичення газоподібним воднем фуллериту загальний вміст водню завжди відповідає сумі цих двох складових (табл. 2.3), після зняття тиску і виймання зразка з реактору гратковий водень мимовільно десорбується із гратки фуллериту при нормальних умовах. У фуллериті залишається в основному тільки хемосорбований водень. З цієї причини на практиці при дослідженні систем фуллерит-водень бажано користуватися вмістом таблиці 2.

$$H_{заг.} = H_р + H_ф = H_4 + H_{60} = H_{64}$$ т.т. 0,5 + 7,7 = 8,2 мас. % H

Загальний вміст водню завжди відповідає сумі цих двох складових (табл. 2). Слід також відзначити, що оскільки процес взаємодії водню з фуллеритом підкоряється моделі оболонки, що стискається, то не слід очікувати рівномірного розподілу фуллерованого водню між усіма фуллереновими молекулами (тобто формування ізомерів одного типу). Цим процес хемосорбції в фуллериті відрізняється від процесів абсорбції.

8. Дослідження процесів десорбції водню та окиснення гідрованих фулеренів на повітрі

Проведені дослідження показали, що процес окиснення вихідного фуллериту в температурному інтервалі 270–360 °C протікає з незначним спадом маси зразка. Приріст маси в області 360 °C складає ~ 0,1. Помітне спадання маси фуллериту настає вище 400 °C, а при 620 °C він повністю згорає. На кривій DTG цьому процесу відповідає два піки (T_{max} = 505 і 538 °C) (рис. 10, № 1; рис.11, № 1; таблиця., п. 1), що перекриваються.

Окиснення фуллеритів, що гідровані, відбувається в ширшому температурному інтервалі (рис.10, № 2–8; табл. 3, п.п.2-8). Фуллерит з мінімальним вмістом водню починає окиснюватися при 125 °C (табл. 3., п.2). Із зростанням вмісту водню у фуллеритах температура початку їх окислення зростає (табл. 3, п.п. 3–8).

Процес окиснення гідрованих фуллеритів на початковій стадії протікає зі збільшенням маси зразків. Максимальний прибуток маси залежить від вмісту у фуллеритах водню і спостерігається в температурному інтервалі 250–335 °C. Із зростанням температури спад маси зразків стає переважним. При підйомі температури вище 350 °C швидкість спаду маси гідрованих фуллеритів помітно зростає. На кривих DTG окислення цих фуллеритів на ділянці температур 500–550 °C з'являються від одного до трьох піків. Tmax цих піків у гідрованих фуллеритів як правило, дещо вищий, ніж у початкового фуллериту (табл.3, п.п.1–8).

Таблиця 2.

Співвідношення граткового і фуллерованого водню, при різному вмісті атомів водню в фуллериті

№ п/п	Загальний вміст водню ($H_{заг.}$)		Гратковий водень ($H_р$)		Фуллерований водень ($H_ф$) в сполученні $C_{60}H_x$	
	мас. % H	атоми H/C_{60}	мас. % H	атоми H/C_{60}	мас. % H	x
1	1,346	10	0,519	4	0,826	6
2	2,158	16	0,519	4	1,639	12
3	2,958	22	0,519	4	2,439	18
4	3,745	28	0,519	4	3,225	24
5	5,281	40	0,519	4	4,761	36
6	6,769	52	0,519	4	6,250	48
7	8,211	64	0,519	4	7,692	60

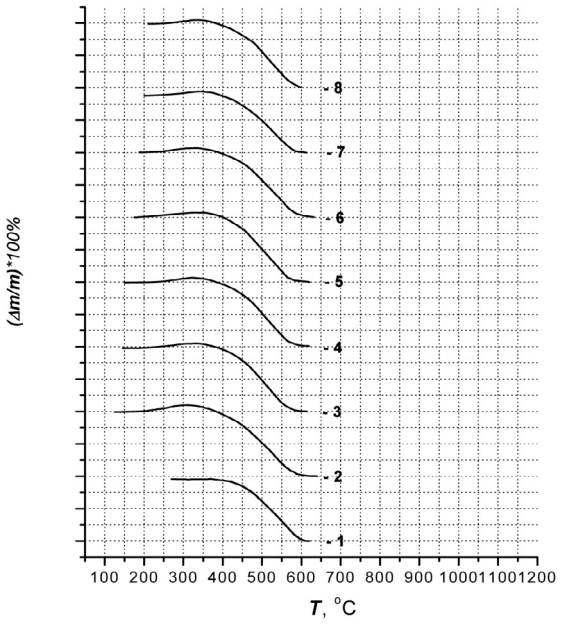


Рис. 10. TG – криві окиснення фуллериту(1) і процессу дегідрування гідрофуллерену: 2 – фуллерит + 1,6% H_2; 3 – фуллерит + 1,65% H_2; 4 – фуллерит + 1,7% H_2; 5 – фуллерит + 2% $_н2$; 6 – фуллерит + 2,6% H_2; 7 – фуллерит + 5% H_2; 8 – фуллерит + >5% H_2

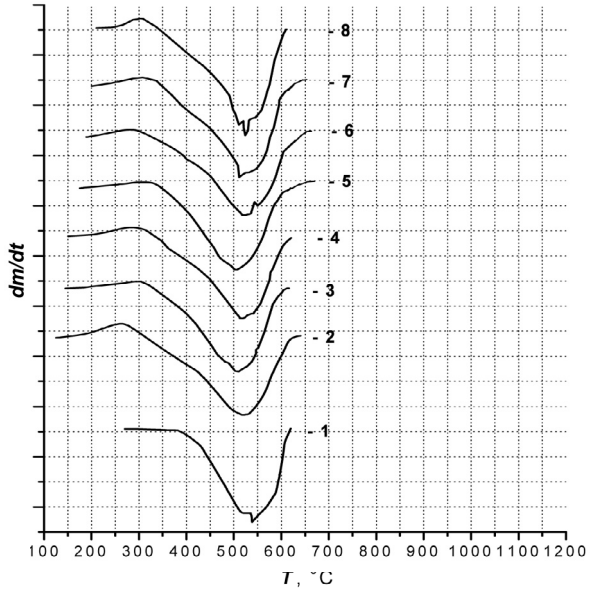


Рис. 11. DTG – криві окиснення фуллериту (1) і процессу дегідрування гідрофуллерену: 2 – фуллерит + 1,6% H_2; 3 – фуллерит + 1,65% H_2; 4 – фуллерит + 1,7% H_2; 5 – фуллерит + 2% H_2; 6 – фуллерит + 2,6%H_2; 7 – фуллерит + 5% H_2; 8 – фуллерит + >5% H_2.

Повне згорання гідрованих фуллеритів відбувається в температурному інтервалі 610–640 °С.

Таким чином, встановлене збільшення маси зразків при нагріві гідрованих фуллеритів до ~335 °С, а у вихідному фуллериті при 360 °С, ймовірно пов'язане з утворенням проміжних сполук фуллеренів з киснем при їх частковому окисненні. Це підтверджується літературними даними. Автори робіт [12-15] вказують на формування при температурах близько 500 °С структури, в якій на одну початкову молекулу C_{60} доводиться 12 атомів кисню. У роботі [16] повідомляється про перетворення гидрофуллерену $C_{60}H_{36}$ у присутності кисню в $C_{60}H_{36}O_x$ (x 4,8).

При більш високих температурах спад маси зразків гідрованих фуллеритів обумовлений виділенням водню з граток фуллеритів. Помітне збільшення швидкості спаду маси зразка вище 400^0 С, мабуть, викликано процесами дегідрування. Про це свідчить несхожість вигляду кривих DTG гідрованих фуллеритів і вихідного фуллериту в температурній області 400–640 °С, а також близькі значення їх Tmax на цих кривих..

8. Результати досліджень

В робіт відзначено, що:

– Вперше бескаталітичним гідруванням в газовому середовищі експериментально отримано гідрофуллерени з максимальним вмістом водню. Запропоновано оптимальний режим проведення процесу гідрування С60. Оптимальними умовами проведення процесу гідрування молекули фуллерена C_{60} є P = 12 МПа і T = 400–450 °С. Гідрування при цих умовах призводить до повного гідрування фуллеренової молекули С60. Показано, що насичення фуллериту воднем до 5 мас. % Н приводить до деструкції кристалічної гратки, але не руйнує каркас фуллеренової молекули. Експериментально визначено, що в фуллериті водень може існувати в двох станах – в гратковому (0,5 мас. % Н) та в фуллерованному (7,7 мас. % Н). Теоретичними розрахунками підтверджено максимальну концентрацію граткового водню.

– Максимальний вміст водню в ході процессу насичення в фуллериті C_{60} може сягати 8,2 мас. % Н. Експериментально показано, що при взаємодії молекулярного водню з фуллеритом відсутній індукційний період, обумовлений поверхневими процессами, що обумовлені дисоціативною абсорбцією молекулярного водню. Виявлена послідовність утворення гідрованної фуллеренової молекули $C_{60}H_{60}$ в фуллериті, що складається з: розчинен-

Таблиця 3.

Результати дослідження окиснення гідрованих фуллеритів на повітрі

№ п/п	Матеріал, мас. % H_2	Температурний інтервал окиснення, ^{0}С	DTG				Процентне змінення масси, %
			T_{1max}, °С	T_{2max}, °С	T_{3max}, °С	T_{4max}, °С	
1	Фуллерит	270–620	–	505	–	538	~ 0,1
2	Ф+1,6% H_2	125–640	250	513	–	–	6,4
3	Ф+1,65%H_2	145–615	300	475	504	548	3
4	Ф+1,7%H_2	150–620	280	510	–	535	4
5	Ф+2%H_2	175–620	300	500	–	–	4,6
6	Ф+2,6%H_2	188–640	263	520	–	550	4
7	Ф+5%H_2	200–625	305	510	–	547	3,7
8	Ф+>5%H_2	210–610	305	510	523	540	3,7

ня молекулярного водню в октапорах ГЦК гратки фуллериту (абсорбція молекул водню), дисоціації молекул при переході водню з окта- в тетра пустоти (дисоціативна абсорбція атомів водню) та взаємодії атома водню з молекулою фуллерену (хемосорбція водню).

– Проведені дослідження дозволяють вважати, що при термічному розкладанні гідрованих фуллеритів $C_{60}H_{48}$ з виділенням водню, структури фуллеренів зберігаються. У зв'язку з цим фуллерити є перспективним матеріалом для створення систем оборотного зберігання на основі фуллеренів.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. *Kroto H.W., et al. // Nature. – 1985. – Vol. 318. – P. 162.*
2. *Керл Р.Ф. Фуллерены / Р.Э. Смолли // В мире науки. – 1991. – № 12. – С. 14-24, перев. Science. – 1989. – Vol. 242. – P. 1139.*
3. *Curl R.F. Pre – 1990 evidence for the fullerene proposal // Carbon – 1992. – 30, N 8. – P. 1149-1155.*
4. *Pat. 5227038 US, Int. Cl. CO1 B31/00. Electric arc process for making fullerenes / R.E. Smalley, R.E. Haufler; Rice William Marsh University. – Publ. 13.07.93.*
5. *Смолли Р.Э. // Успехи физ. наук. – 1998. – Т. 168. – С. 323–330.*
6. *Керл Р. Ф. // Успехи физ. наук. – 1998. – Т. 168. – С. 331–342.*
7. *Крото Г. // Успехи физ. наук. – 1998. – Т. 168. – С. 343–344.*
8. *Bashkin I.O. Hydrogen in the vibrational spectra of high-pressure hydrofullerite / V.E. Antonov, A.I. Kolesnikov, E.G. Ponyatovsky, J. Mayers, S.F. Parker, J. Tomkinson, A.P. Moravsky, Yu.M. Shul'ga // Molecular Materials. – 2000. – Vol. 13, № 1-4. – P. 251-256.*
9. *Башкин И.О., В.Е. Антонов, О.В. Болталина, И.В. Гольд, А.Ф. Гуров, А.И. Колесников, Е.П. Криничная, А.П. Моравский, С.С. Хасанов, Ю.М. Шульга, Е.Г. Понятовский Поглощение водорода фуллеритом С60 и углеродными нанотрубками под высоким давлением // Межд. журн. "Альтернативная энергетика и экология". – 2000. – Т. 1.*
10. *Schur D.V.,Zaginaichenko S.Yu.,Savenko A.F.,,Bogolepov V.A.: Experimental evaluation of total hydrogen capacity for fullerite International Journal of Hydrogen Energy, 2011,Vol. 36, № 1,P. 1143-1151*
11. *Schur D.V., Zaginaichenko S.Yu., Veziroglu T.N., Javadov N.F. The peculiarities of hydrogenation of fullerene molecules C60 and their transformation// Proc. of NATO ARW on the Black Sea: Strategy for Addressing its Energy Resource Development and Hydrogen Energy Proplems.-Dordrecht, Netherlands: Springer. -2013.- P. 191-204.*
12. *А.В. Елецкий, Б.М. Смирнов. Фуллерены и структуры углерода. Успехи физических наук, 1995, т. 165, № 9, с. 977 – 1009.*
13. *Н.Ф. Гольдшлегер, А.П. Моравский. Гидриды фуллеренов: получение, свойства, структура. Успехи химии 1997, т. 66, № 4, стр. 353 – 375.*
14. *Б. П. Тарасов, В.Н. Фокин, А.П. Моравский, Ю.М. Шульга. Гидрирование фуллерита в присутствии интерметаллидов и металлов. Изв. АН. Серия химическая, 1997, № 4, с. 679 – 683.*
15. *Б.П. Тарасов, В.Н. Фокин, А.П. Моравский, Ю.М. Шульга. Синтез и свойства кристаллических гидридов фуллеренов. Известия АН. Серия химическая, 1998, № 10, с. 2093 – 2096.*
16. *Б.П. Тарасов, Н.Ф. Гольдшлегер, А.П. Моравский. Водосодержащие углеродные наноструктуры: синтез и свойства. Успехи химии, 2001, т. 70, в.2, с. 149 – 166.*

МЕХАНІЧНІ СПЛАВИ Mg-Me (Me: Ti, Fe, Ni, Al) ТА $Mg\text{-}Me_1\text{-}Me_2$ З ПОНИЖЕНОЮ ТЕРМІЧНОЮ СТІЙКІСТЮ ТА ПОКРАЩЕНОЮ КІНЕТИКОЮ ГІДРУВАННЯ-ДЕГІДРУВАННЯ ДЛЯ ЇХ ВИКОРИСТАННЯ В АКУМУЛЯТОРАХ ВОДНЮ

Не дивлячись на велику увагу вчених, яку за останні 10 років було приділено гідриду магнію, методам його отримання та дослідженню властивостей, останній 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 °C при 1 bar H_2) та повільної кінетики його дисоціації. Головна трудність полягає в тому, що одночасно із зниженням температури розкладу надо досягти збільшення швидкості розкладу (тобто швидкої кінетики) при збереженні високої водневої ємності та циклічної стійкості гідридної фази MgH_2 отримуваних механічних сплавів-композитів, тобто треба забезпечити цілий комплекс характеристик, що сьогодні складає проблему. Судячи з багаточисельних публикацій в профільних журналах, цю складну задачу формування у MgH_2 зразу декількох (як мінімум чотирьох) характеристик частіше всього намагаються вирішити **шляхом механічного диспергування комерційного MgH_2** в присутності різного роду каталітичних добавок, наприклад, перехідних 3d-, 4d-металів та їх оксидів, фторидів, інтерметалиічних сполук, а також добавок неперехідних металів Al, Cu, Zn, In, Sn, графіта та інш. [1–38]. Багато дослідників йдуть іншим, принципіально відмінним 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 [39-77].

Невелика добавка до магнію легуючого елементу (порядку 10%ат.) дозволяє, як правило, забезпечити в синтезованому сплаві-композиті високий вміст гідридної фази MgH2 і, відповідно, высоку (більше 5% ваг.) водневоємність. В порівнянні з MgH_2 гідриди сплавів магнію (наприклад, Mg_2NiH_4 та інші Mg-базовані тернарні гідриди) володіють, як відомо, не тільки заниженою термодинамічною стабільністю, але і суттєво заниженою водневоємністю, що робить їх практичне застосування менш доцільним.

Механічною обробкою MgH_2 в присутності вищевказаних каталітичних домішок, як засвідчують результати багаточисельних досліджень, вдається суттєво покращити кінетику процесу десорбції водню з **гідридної фази MgH_2** отриманих таким шляхом механічних сплавів-композитів, в той час як її термодинамічна стабільність, температура розкладу (при 1 bar H_2) все ще залишаються достатньо високими для мобільного використання цих МС в якості акумуляторів водню для автотранспортних засобів. Один із шляхів вирішення проблеми зниження термодинамічної стабільності (дестабілізації) MgH_2, який розглядається (застосовується) дослідниками в останні роки [77–81], це використання механічних сплавів, що уявляють собою тверді розчини в магнії одного або декількох металів, спроможних знизити ентальпію утворення/розкладу $Mg(Me)H_2$ (в іноземній літературі їх називають "solid solution alloys of magnesium"). Згідно з теоретичним прогнозом [9], гідрид твердого розчину Al, Ti, Fe, Ni, Cu, Nb в магнії повинен мати більш низьку ентальпію утворення і відповідно розкладатись при більш низькій температурі в порівнянні з чистим MgH_2, і ряд експериментальних досліджень вказують на те, що термодинамічна стбільність такого гідриду твердого розчину залежить від способу і умов його отримання [77–82]. Так, при тиску водню в реакторі 1 бар розклад гідридної фази $Mg(In)H_2$ механічного сплаву, отриманого в роботі [81] високоенергетичним помелом в кульовому млині порошку MgH_2 з добавкою 10%ат.In при тиску водню 150 бар, починається при температурі 262,3 °C. Ця температура на 26 градусів низча за температуру розкладу гідриду MgH_2 без добавки (288 °C), що є свідченням більш низької термодинамічної стабільності утвореної гідридної фази $Mg(In)H_2$ в порівнянні з чистим гідридом магнію. У випадку сплава Mg + 8 at% Al встановлено [79], що добавка Al приводить до зниження ентальпії абсорбції з 79 до 72 кДж/моль H_2, а ентальпія десорбції не змінюється, зато збільшується энтропія. XRD аналіз вихідного сплаву Mg + 10at% Al виявив [80] твердий розчин Al в магнії Mg(Al), який в результаті його повного гідрування перетворився в MgH_2, Al та незначну кількість Mg_2Al_3 фазы. Як виходить з отриманих в [80] P-C-T кривих, десорбція водню із гідриду магнію сплаву Mg – 10at% Al починається при відносно високому рівноважному тиску 2 МПа в порівнянні з тиском 0,57 МПа для чистого MgH_2. Тобто має місце ефект дестабілізації гідридної фази MgH_2 завдяки присутності fcc-Al. В той же час гідрид твердого розчину алюмінія в магнії, отриманий помелом суміші 90%ат. MgH_2 + 10%ат. Al в атмосфер водню при тиску 150 бар [81] (тобто іншим способом в порівнянні з таким у [80]) вказаного ефекту дестабілізації гідридної фази $Mg(Al)H_2$ при дегідруванні не виявив, як це виходить також з аналізу P-C-T кривих. По завершенню процесу дегідрування XRD аналіз показав присутність в

зразку твердого розчину Mg(Al) і відсутність Al та інтерметалідів Mg-Al. Приведені факти свідчать про те, що наявність або відсутність ефекту зниження термодинамічної стабільності гідридної фази MgH_2 або $Mg(Al)H_2$ залежить окрім іншого від способу та умов її отримання.

Відомі роботи, в яких з метою зниження температури розкладу гідридної фази β-MgH_2 механічного сплаву, отриманого РМС, та покращення кінетики десорбції водню, здійснювали її механічне легування перехідними і неперехідними металами [10–12, 52, 53, 55, 83–85]. Так, наприклад, автори [52] повідомляють про спостереження ефекту зниження ентальпії утворення стехіометричного гідриду MgH_2 і, як наслідок, температури його розкладу з 288 до 210 °С за рахунок комплексного легування магнію Al,Ni,Ti в процесі синтезу механічного сплаву $Mg_{87}Ni_3Al_3Ti_7$ методом РМС. Близький результат зниження температури розкладу гідридної фази MgH_2 за рахунок легування магнію Al, Ni, Mn отримали в [53]. Однак вказані знижені температури розкладу гідридної фази MgH_2 отриманих механічних сплавів авторами [52,53] (як і авторами [10–12, 55, 83–85]) визначені з термогравіметричних та DSK-кривих, що отримували шляхом нагрівання зразків МС в атмосфері аргону (а не водню), і тому не ясно, чи можна їх вважати температурами розкладу MgH_2, що відповідають рівноважному тиску водню 1 бар, і чи буде мати місце вказаний авторами [52] факт суттєвого зниження температури розкладу гідридної фази MgH_2 механічного сплаву з 288 до 210 °С при тиску водню в реакторі 1 бар (за даними [86] температура 288 °С відповідає рівноважному тиску водню 1 бар). Отримання відповіді на це запитання вимагає практика і потребує подальших досліджень.

В останні 2–3 роки, із-за відтсутності загальноприйнятої концепції вирішення проблеми, що пов'язана з двома вищевказаними недоліками MgH_2, більшість дослідників продовжує пошук шляхів вирішення локальної задачі,- покращення тільки кінетики процесу гідрування магнію та дегідрування MgH_2 [87–93]. Використовують способи, які дозволяють, в першу чергу, запобігти негативного впливу поверхневого шару оксиду/гідроксиду на процеси дисоціативної хемосорбції і рекомбінації водню і зменшити розмір зерен для скорочення його дифузійних шляхів в твердій матриці. В основному продовжують використовувати процес механічного диспергування в атмосфері інертного газу або водню комерційного MgH_2 або Mg в присутності різного роду каталітичних добавок і вивчають вплив на кінетичні характеристики обробленого гідриду характеру добавки та режимів механоактиваційної обробки (МАО). При виборі легуючих елементів і домішок до магнію враховують їх можливий негативний вплив на водневу ємність МС, зворотність процесу гідрування-дегідрування, стабільність отриманої наноструктури [94]. Досліджують також вплив на кінетичні характеристики MgH_2 його витримки на повітрі і залежність вказаного впливу від способу отримання гідриду магнію [95, 96]. Слід зауважити, що у вищевказаних роботах [87–93] кінетичні криві десорбції водню отримані при нагріванні зразків МС в аргоні або в вакуумі, що, на жаль, унеможливлює порівняння результатів цих досліджень з результатами інших експериментів, отриманих при ізобаричному нагріванні зразків МС у водні при тиску 0,1 МПа, і не дозволяє зробити висновки відносно швидкості виділення водню із зразків МС в умовах його нормального тиску в реакторі, або вище за нормальний, тобто в умовах практичного застосування МС. На особливу увагу заслуговує ряд опублікованих в останні роки праць [97–100], в яких покана можливість покращити не тільки кінетику процесів сорбції-десорбції водню, але і знизити термодинамічну стабільність гідриду магнію і температуру його розкладу, використовуючи для цього тверді розчини в магнії індію, або індію разом з іншими металами (Al, Ti, Y).

Ця стаття містить огляд результатів досліджень, виконаних за проектом "Розробка воденьсорбуючих матеріалів на основі металогідридів та їх використання в якості акумуляторів водню та електродів для електрохімічних систем енергетичного спрямування". Метою проведених досліджень (з врахуванням вимог практики) було зниження температури та покращення кінетики розкладу стехіометричного гідриду MgH_2 з застосуванням в процесі його синтезу механічного диспергування та легування Ti, Fe, Ni, Al, вивчення ролі окремо кожного з вказаних легувальних елементів так само, як і ролі парного легування Al+Ti, Al+Fe, Al+Ni, Ti+Fe у зниженні температури та покращенні кінетики розкладу гідридної фази MgH_2 механічних сплавів, отриманих методом реактивного механічного сплавлення (РМС). Результати роботи за проектом викладені в статтях [77, 95, 96, 101–108], які присвячені синтезу воденьсорбуючих матеріалів на основі магнію, дослідженню їх структури та властивостей та пошуку способів і прийомів, що дозволяють формувати комплекс характеристик, необхідних для практичного застосування матеріалу для зберігання водню: швидку кінетику гідрування-дегідрування, низьку термічну стабільність та високу водневу ємність і циклічну стійкість.

Синтез та дослідження властивостей механічних сплавів Mg-Me (Me: Ti, Fe, Ni, Al) та Mg-Me1-Me2 (Me1: Al; Me2: Ti, Fe, Ni) для зберігання водню

З метої зниження температури, поліпшення кінетики розкладу стехіометричного гідриду MgH2 в роботі синтезовано ряд нових механічних сплавів-композитів шляхом реактивного помелу у водні порошків: чистого Mg (надалі позначено МС1); Mg + 10 ваг.% Ti(МС2); Mg+10 ваг.% Fe(МС3); Mg+10 ваг.% Ni(МС4); Mg+10 ваг.% Al(МС5);

Mg++10ваг.%Al+10%ваг.Ti(МС6); Mg+10ваг.%Al+ +10%ваг.Fe(МС7); Mg+10ваг.%Al +10%ваг.Ni(МС8); Mg+3%ат.Al+3%ат.Ni+7%ат.Ti(МС9). Ще один механічний сплав-композит складу Mg+10ваг.%Fe+10%ваг.Ti(МС10) отримано помелом в атмосфері аргону суміші порошків Mg,TiH_2, Fe.

Задачею даного дослідження було отримати вищевказані механічні сплави МС1 – МС10 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 вибра-

ному складу легуючих елементів і методу отримання зниження ентальпії утворення гідридної фази MgH2 і, як наслідок, рівноважної температури її розкладу при постійному тиску водню 1 бар, а також покращення кінетики процесу десорбції водню.

В даному дослідженні вибір Al в якості легувального елементу був обумовлений тим, що алюміній, маючи менший ніж у Mg атомний радіус (r_{Al}=1.43Å, r_{Mg}= 1.6Å) і ентальпію утворення його гідриду AlH_3 (36 kJ/mol) в порівнянні з ентальпією гідриду MgH_2 (74kJ/mol), може сприяти зменшенню останньої (при легуванні магнію і утворенні твердого розчину алюмінію в магнії [9,79]) і, як наслідок, зниженню температури розкладу гідридної фази MgH_2 отриманих механічних сплавів-композитів. При виборі Ti, Fe, Ni ми виходили з того, що ці перехідні метали володіють, як відомо, каталітичними властивостями і в процесі реактивного механічного синтезу, виконуючи роль диспергаторів, можуть суттєво покращити кінетику гідрування магнію, а також згідно з теоретичним прогнозом [9] суттєво вплинути і на термодинамічну стабільність утвореної в процесі синтезу гідридної фази MgH_2.

Матеріали, методи отримання та дослідження МС

Для виготовлення механічних сплавів-композитів МС1 – МС10 використовували вихідні технічні порошки Mg, Ti, Fe, Ni, Al чистотою не нижче 99,8 %, які мали розмір частинок 100; 6,7; 10; 3; 100 мкм відповідно. Механічне сплавлення помелом сумішей порошків, що відповідають МС1-МС10, проводили в кульовому млині фірми "Retch" із сталевими кулями в середовищі водню (тиск 1,2 МПа) у випадку МС1-МС9 і в середовищі аргону у випадку МС10. Для всіх МС швидкість обертання дорівнювала 450 об./хв., час помелу 10 год, співвідношення маси металевих куль до маси оброблюваної суміші порошків складало 20:1, тобто свідомо були забезпечені однакові умови синтезу всіх МС, що давало змогу провести коректне порівняння впливу різних легувальних 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 450 °С напускався в реактор водень до тиску 3 МПа і при охолодженні зразку разом з піччю здійснювалось його перше (і всі наступні) гідрування із газової фази.

Мікроструктуру порошків отриманих механічних сплавів досліджували методом скануючої електронної мікроскопії (SEM) на установці Super Prob – 733. Зміну розміру частинок порошків МС після десятигодинного РМС оцінювали шляхом вимірювання питомої поверхні порошків методом БЕТ. Похибка вимірювань не перевищувала 10 %.

Фазовий склад МС і параметри кристалічної гратки окремих фаз визначали методом рентгенівської дифрактометрії (XRD). Дифрактограми отримували на автоматичному комп'ютеризованому дифрактометрі типу ДРОН-3М в мідному випромінюванні з графітовим монохроматором на дифрагованих променях. З'йомку профілю дифракційних ліній виконували по точкам з кроком сканування 0,1° і часом витримки в кожній точці спектру від 10 до 20 с.

Методом термодесорбційної спектроскопії (ТДС) на автоматичній комп'ютерізованій установці оригінальної конструкції проводили дослідження впливу легуючих елементів на воденьсорбційні властивості, термічну стійкість, кінетику процесу десорбції водню з гідридної фази MgH_2 отриманих МС. Установка дозволяє отримувати ізобари десорбції-ресорбції водню при різних постійних тисках водню в реакторі від 0,1 до 1,0 МПа, проводити гідрування-дегідрування зразків при тисках водню до 10 МПа і температурах від кімнатної до 1200 °С.

Інформацію про хімічний стан поверхні порошків МС отримували методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (XPS). Електронні спектри від поверхні зразків МС отримували на електронному спектрометрі ЕС-2401. Спектри збуджували *Kα*- випромінюванням рентгенівської трубки з Mg-анодом. В якості еталону вибирали положення C1*s*-лінії від вуглеводневих домішок, що адсорбовані на поверхні зразків.

Фазовий склад, структура та воденьсорбційні властивості отриманих МС

Інформація про фазовий склад та водневу ємність, тобто кількість десорбованого водню зразками МС після їх отримання реактивним механічним сплавленням (РМС) і після гідрування із газової фази (ГГФ), наведена в таблиці 1. В таблиці також приведено значення середнього розміру частинок порошків механічних сплавів (після РМС), який розраховано виходячи з отриманих методом низькотемпературної адсорбції азоту (БЕТ) даних для питомої поверхні. Як видно з таблиці, в результаті реактивного механічного сплавлення всі механічні сплави (МС1-МС9) виявились композитами, в складі яких окрім гідридної фази MgH_2 виявлено фазу металічного Mg (що вказує на неповне перетворення $Mg \rightarrow MgH_2$ за вибраний для всіх МС однаковий час помелу 10 годин), а також нові кристалічні фази, які не входили до складу вихідних сумішей порошків механічних сплавів (за винятком MC_4) і представляють собою сполуки магнію з легувальними елементами або гідриди таких сполук, а а у випадку МС2 – це гідрид TiH_2 і сполука TiFe. Після перших циклів гідрування-дегідрування з газової фази у випадку МС3, МС4, МС7, МС8 відбулися зміни у фазовому складі композитів. Як приклад, на рис.1 приведено дифрактограми від зразку МС7 після його синтезу методом РМС (рис.1a) і після гідрування із газової фази в 5-му циклі (рис.1b) (в цій статті відсутня можливість проведення порівнянь між собою всіх синтезованих МС з різними домішками, тому тут і в наступному будуть наведені і обговорені результати досліджень тих МС, різні характеристики або властивості яких виявились найкращими). Так, на дифракційному спектрі МС7 після синтезу (рис. 1a) зареєстровано дифракційні рефлекси, які належать металічному магнію та його гідридній фазі MgH_2 з тетрагональною структурою, а також рефлекси металічного заліза і сполуки $MgAl_2$, а після гідрування із газової фази в 5-му циклі (рис.1b) замість фази $MgA1_2$ з'явилась фаза $FeAl_2$, а також дві нові фази – Mg_2FeH_6 і металічний алюміній. У випадку механічних сплавів-композитів

Таблиця 1.

Фазовий склад та властивості МС зразу після їх синтезу методом реактивного механічного сплавлення (РМС) і після гідрування з газової фази (ГГФ)

Механічний сплав (вихідна суміш, % ваг.)	Фазовий склад		Середній розм. частинок (BET), мкм	Воднева ємність, % ваг.	
	РМС	ГГФ	РМС	РМС	ГГФ
МС1 (Mg)	Mg, MgH_2	Mg,MgH_2	0,7	5,1	6,3
МС2 (Mg + 10 Ti)	Mg, MgH_2, TiH_2, TiFe	MgH_2, TiH_2, TiFe	0,3	6,75	5,1
МС 3 (Mg + 10 Fe)	Mg,β-MgH_2, γ-MgH_2, MgO, Mg_2FeH_6, Fe	MgH_2, MgO,Fe	0,25	6,3	5,2
МС 4 (Mg + 10 Ni)	Mg, MgH_2, Ni	Mg,MgH_2, Ni Mg_2NiH_4	0,4	4,6	6,8
МС 5 (Mg + 10 Al)	Mg, MgH_2, Mg_2Al_3	Mg, MgH_2, Mg_2Al_3	0,7	2,5	3,3
МС 6 (Mg + 10Al +10 Ti)	Mg, MgH_2, Al, TiH_2, $TiAl_2$	MgH_2, Al, TiH_2, $TiAl_3$	0,47	6,56	5,6
МС 7 (Mg + 10Al +10 Fe)	Mg, MgH_2, $MgAl_2$, Fe	Mg, MgH_2 $FeAl_2$, Al Mg_2FeH_6,	0,6	3,5	4,6
МС 8 (Mg + 10 Al +10 Ni)	Mg, MgH_2, Ni, $Mg(AlH_4)_2$	Mg, MgH_2, Ni, Mg_2Ni $Mg(AlH_4)_2$	0,47	3,0	5,5
МС 9 (Mg_{87} $Al_3Ni_3Ti_7$)	Mg, MgH_2, Ni, Mg_2NiH_4, TiH_2	–	–	5,4	6,2
МС 10 Mg + 10 TiH_2 + 10Fe	–	MgH_2,TiH_2, Mg_2FeH_6, $TiFeH_{0,2}$, Fe	2,6		4,9

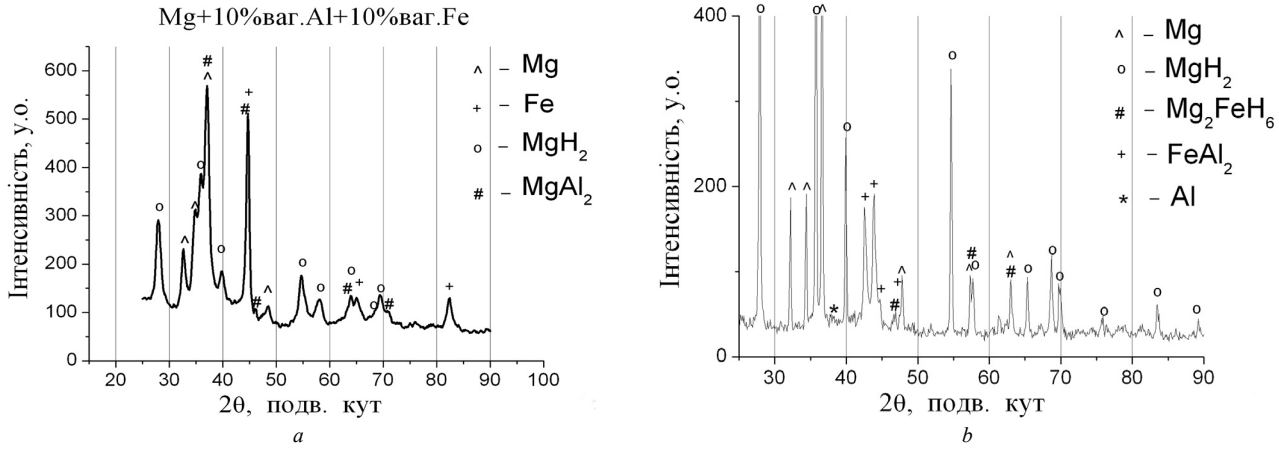


Рис. 1. Дифрактограми від зразку механічного сплаву МС7: (a) – після його синтезу методом РМС, (b) – після гідрування з газової фази в 5-му циклі.

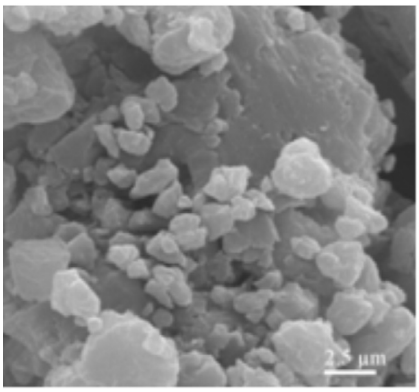
МС1–МС9 повнопрофільним методом Рітвельда з використанням програми Powder Cell 2.4 визначені параметри кристалічних граток та об'єм V їх елементарних комірок як для гідридної фази в-MgH2, так і для фази металічного Mg, коли кількість останьої дозволяла це зробити. Значення параметрів кристалічних граток і обєму V їх елементарних комірок вищевказаних МС приведені в таблиці 2.

Дослідждення мікроструктури та морфології часток порошків отриманих механічних сплавів показали, що в результаті 10-годинного помелу в атмосфері водню відбувається значне диспергування часток порошків всіх МС. Після механічного диспергування порошки всіх МС мають практично однакову морфологію, яка характеризується в основному наявністю великої кількості округлих частинок розміром від 0,1 до 0,4 мікрона і незначної долі крупних спеків розміром від 1до 8 мікрон. Виходячи з отриманих нами експериментальних даних для питомої поверхні, середній розмір часток порошків всіх МС лежить в діапазоні 0,2 – 0,5 мкм (дивись таблицю 1). На рисунку 2 приведено (як приклад) мікроструктуру МС7 після синтезу методом РМС (рис.2 a) і після 5 циклів гідрування з газової фази (рис.2 b). Слід відмітити, що після неодноразового гідрування-дегідрування із газової фази порошків МС, як показали дослідження їх мікроструктури, середній розмір часток порошків, як правило, зменшується, а середній розмір зерен внаслідок циклічного нагрівання-охолодження збільшується. Підтвердження цьому спостереженню можна знайти, якщо на приведених на рис.1a і рис.1b дифрактограмах від зразку МС7 до та після циклювання порівняти ширину дифракційних рефлексів до та після циклювання: в останьому випадку можна спостерігати їх помітне звуження.

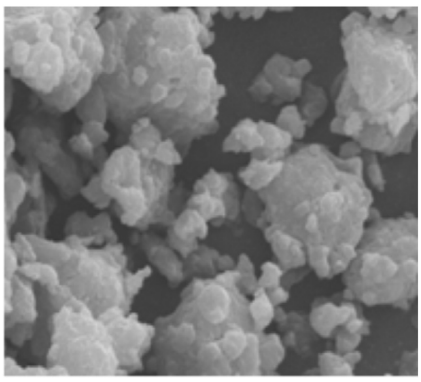
Таблиця 2.

Параметри кристалічної гратки та об'єм V елементарної комірки для гідридної фази β-MgH_2, і фази металічного Mg композитів

Механічний сплав-композит	Фаза			
	Mg		MgH_2	
	Після РМС, Å	Після ГГФ, Å	Після РМС, Å	Після ГГФ, Å
МС1	a = 3,2088 c = 5,2077 V= 46, 437	–	a = 4,5160 c = 3,0240 V= 61,672	–
МС2 (Mg + 10 ваг.% Ti)	–	a =3,2123 c =5,2022 V= 46,489	a = 4,5042 c = 3,0137 V= 61,141	a = 4,5150 c = 3,0161 V= 61,484
МС 3 (Mg + 10 ваг.% Fe)	–	–	a = 4,5089 c = 3,0130 V= 61,2557	a = 4,5208 c = 3,0237 V= 61,787
МС 4 (Mg + 10 ваг.% Ni)	a = 3,2074 c = 5,1980 V= 46,310	–	a = 4,5223 c = 3,0157 V= 61,675	a = 4,5188 c = 3,0212 V= 61,692
МС 5 (Mg + 10 ваг.% Al)	a = 3,1777 c = 5,1702 V= 45,213	a = 3,1887 c = 5,1812 V= 45,624	a = 4,5198 c = 3,0005 V= 61,296	a = 4,5281 c = 3,0016 V= 61,544
МС 6 (Mg + 10 ваг.% Al +10 ваг.% Ti)	–	–	a = 4,5034 c = 3,0091 V= 61,026	a = 4,5185 c = 3,0215 V= 61,689
МС 7 (Mg + 10 ваг.% Al +10 ваг.% Fe)	a = 3,1750 c = 5,16767 V= 45,114	a = 3,2099 c = 5,2125 V= 46,512	a = 4,5120 c = 3,0100 V= 61,278	a = 4,5100 c = 3,0320 V= 61,671
МС 8 (Mg + 10 ваг.% Al +10 ваг.% Ni)	a = 3,2051 c = 5,1989 V= 46,252	–	a = 4,5243 c = 3,0248 V= 61,916	–
МС 9 (Mg + 3ат.% Al +3ат.% Ni+ 7ат. %Ti)	a = 3,1702 c = 5,1101 V= 44,474	–	a = 4,5139 c = 3,0227 V= 61,588	–



a



b

Рис. 2. Мікроструктура МС7: (a) – після його синтезу методом РМС, (b) – після 5-ти циклів гідрування з газової фази.

Термічна стабільність механічних сплавів-композитів Mg – Me (Me: Ti, Fe, Ni, Al) та Mg – Me_1 – Me_2 (Me_1: Al; Me_2: Ti, Fe, Ni)

Ізобари десорбції водню із зразків МС1 – МС5 *при першому їх нагріванні після синтезу РМС* приведені на рисунку 3, а після *першого їх гідрування з газової фази* – на рисунку 4. Зразу звертаємо увагу на умови їх отримання – всі ізобари отримані при постійному тиску водню в реакторі 1 бар і швидкості нагрівання зразків 3 град/хв. Приведені на рис. 3 і 4 ізобари використані для визначення температури початку десорбції водню $T_{початку}$ з гідридної фази MgH_2 механічних сплавів МС1-МС5, а також температури $T_{макс.}$, що відповідає максимальній швидкості виділення водню, тобто піку десорбції. Отримані значення вказаних температур представлені в таблиці 3, з якої видно, що температура початку десорбції водню з гідридної фази MgH_2 МС1 після синтезу РМС складає 315 °С і що -додавання до магнію кожного з легувальних елементів Ti, Fe, Ni, Al приводить до її зниження: максимального у випадку Ti і Fe (55 град.) і мінімального у випадку Al (5 град.). Зниження Тпочатку у випадку МС2 і МС3 з 315 до 260 °С вказує на те, що додавання Ti і Fe приводить до суттєвого зниження термічної стабільності механічних сплавів МС2 і МС3. Оскільки температура 260 °С значно нижче згідно [86] температури 288 °С початку розкладу MgH_2 при рівноважному тиску 0,1 МПа, то виникає питання, чи відбулося за рахунок легування титаном та залізом гідридної фази MgH_2 зниження її термодинамічної стабільності. Дуже повільна кінетика процесу десорбції водню з МС2 і МС3 при температурі 260 °С, а також наявність у складі МС2 і МС3

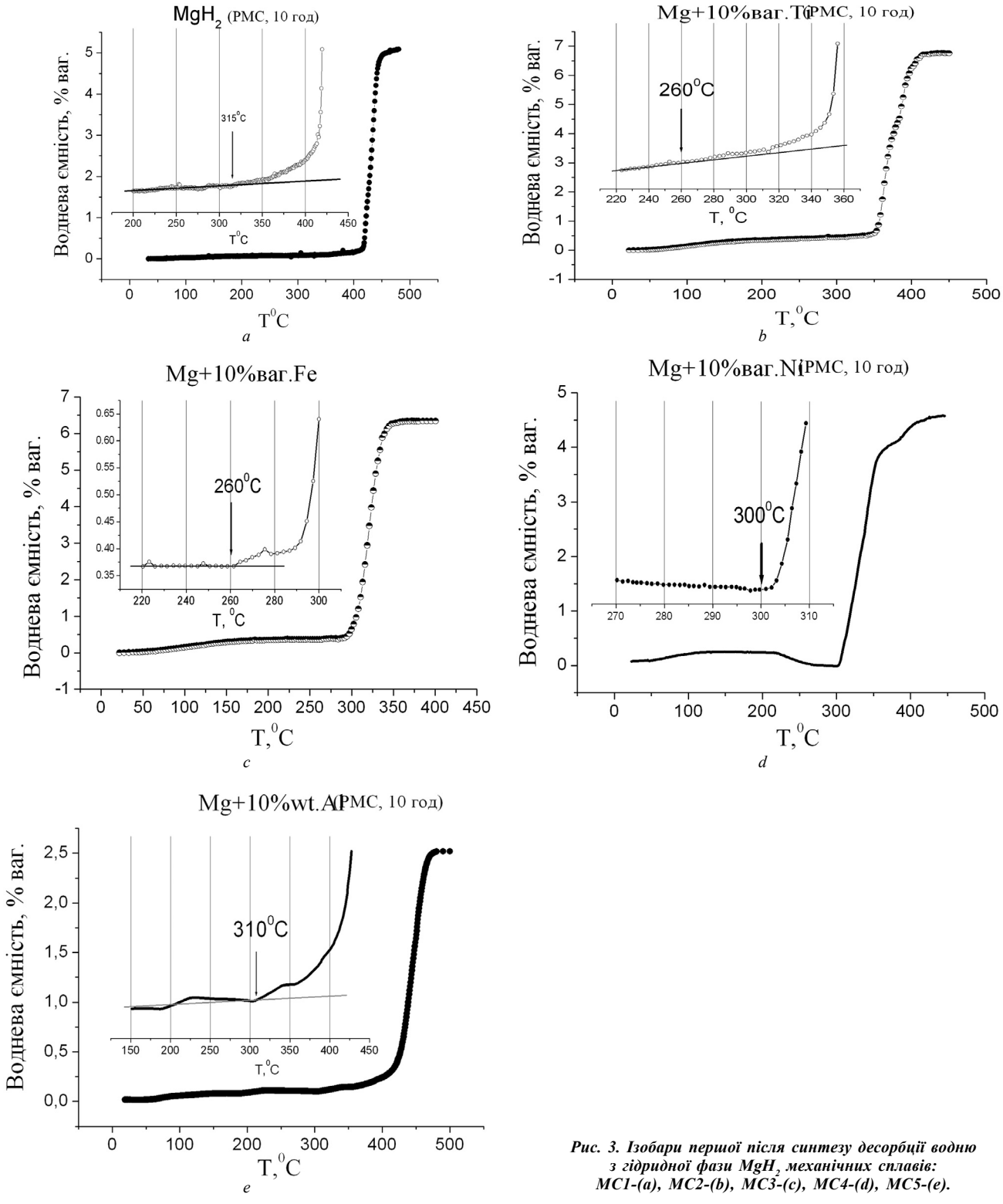


Рис. 3. Ізобари першої після синтезу десорбції водню з гідридної фази MgH_2 механічних сплавів: MC1-(a), MC2-(b), MC3-(c), MC4-(d), MC5-(e).

інших, окрім MgH_2, гідридних фаз (див. таблицю 1: TiH_2, Mg_2FeH_6) не дозволяє дати однозначну відповідь на це запитання і потребує подальших досліджень. З аналізу отриманих і приведених на рис. 3 кривих **першої після синтезу десорбції водню** з МС2 – МС5 встановлено, що в результаті реактивного помелу на протязі 10 годин сумішей магнію з добавкою 10%вагових Ti, Fe, Ni і Al вдається досягти водневої ємності відповідно 6,75 % мас., 6,3 % мас., 4,6 % мас. і 2,5 % мас. Більш низьке значення водневої ємності у випадку добавки до магнію Ni в порівнянні з випадком добавок Ti і Fe, пояснюється тим, що 10-ти годин помелу виявилось недостатньо для досягнення в цьому випадку (добавки Ni) максимальної водневої ємності.

Аналізуючи і порівнюючи приведені в таблиці 3 результати досліджень процесу десорбції водню з гідридною фази MgH_2 механічних сплавів МС2 – МС5 зразу після їх

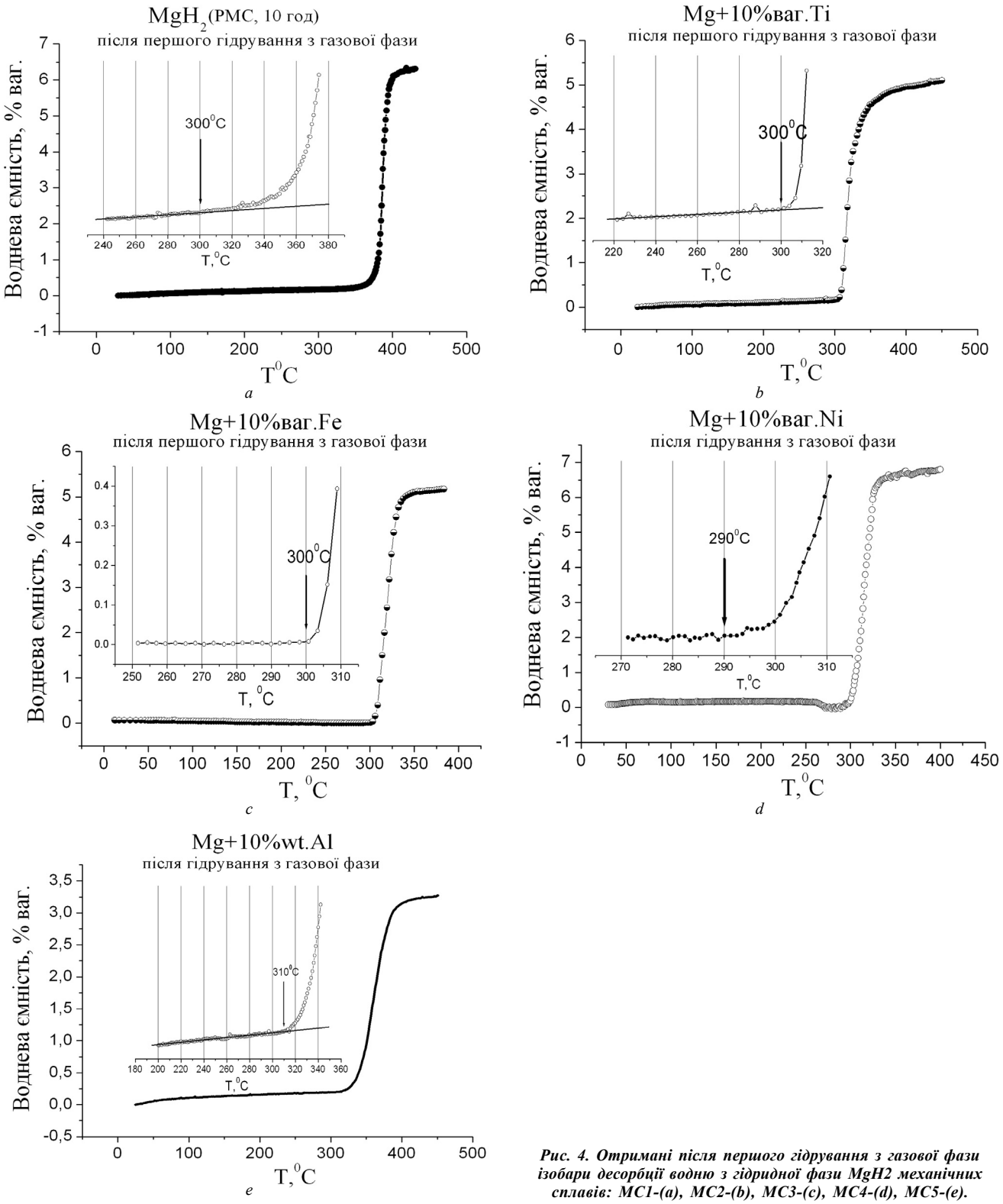


Рис. 4. Отримані після першого гідрування з газової фази ізобари десорбції водню з гідридної фази MgH2 механічних сплавів: MC1-(a), MC2-(b), MC3-(c), MC4-(d), MC5-(e).

синтезу методом РМС і після наступного циклічного гідрування з газової фази, можна бачити, що температури $T_{початку}$ і $T_{макс.}$ не залишаються незмінними. Після перших циклів гідрування MC2 і MC3 з газової фази обумовлений легуванням Ti і Fe ефект зниження температури початку десорбції водню з 320 до 260 °C (в порівнянні з отриманою тим же методом РМС нелегованою гідридною фазою MgH_2 MC1) суттєво зменшився: на 45 градусів у випадку MC2 (так як Тпочатку підвищилась з 260 °C до 305 °C) і на 40 градусів у випадку MC3 (Тпочатку підвищилась з 260 °C до 300 °C). Найнижчу температуру 290 °C початку десорції водню після гідрування з газової фази продемонстрував MC4. Таким чином, отримані результати досліджень вказують на важливість дослідження властивостей і

Таблиця 3.

Результати дослідження процесу десорбції водню з МС зразу після їх синтезу і після гідрування з газової фази

ЗРАЗОК	Перша десорбція після синтезу		Десорбція після гідрування з газової фази	
	$T_{поч}$, °C	$T_{макс}$, °C	$T_{поч}$, °C	$T_{макс}$, °C
МС1 (Mg без легир.елементів)	315	430	300	385
МС2 (Mg + 10 ваг.% Ti)	260	360	300	317
МС 3 (Mg + 10 ваг.% Fe)	260	320	300	317
МС 4 (Mg + 10 ваг.% Ni)	300	330	290	315
МС 5 (Mg + 10 ваг.% Al)	310	445	310	360
МС 6 (Mg + 10 ваг.% Al +10 ваг.% Ti)	288	330	275	318
МС 7 (Mg + 10 ваг.% Al +10 ваг.% Fe)	250	368	288	368
МС 8 (Mg + 10 ваг.% Al +10 ваг.% Ni)	310	410	350	410
МС 9 (Mg + 3ат.% Al +3ат.% Ni+ 7ат. %Ti)	280	355	280	318
МС 10 (Mg + 10 ваг.% TiH_2 +10 ваг.% Fe)	-	-	220	318

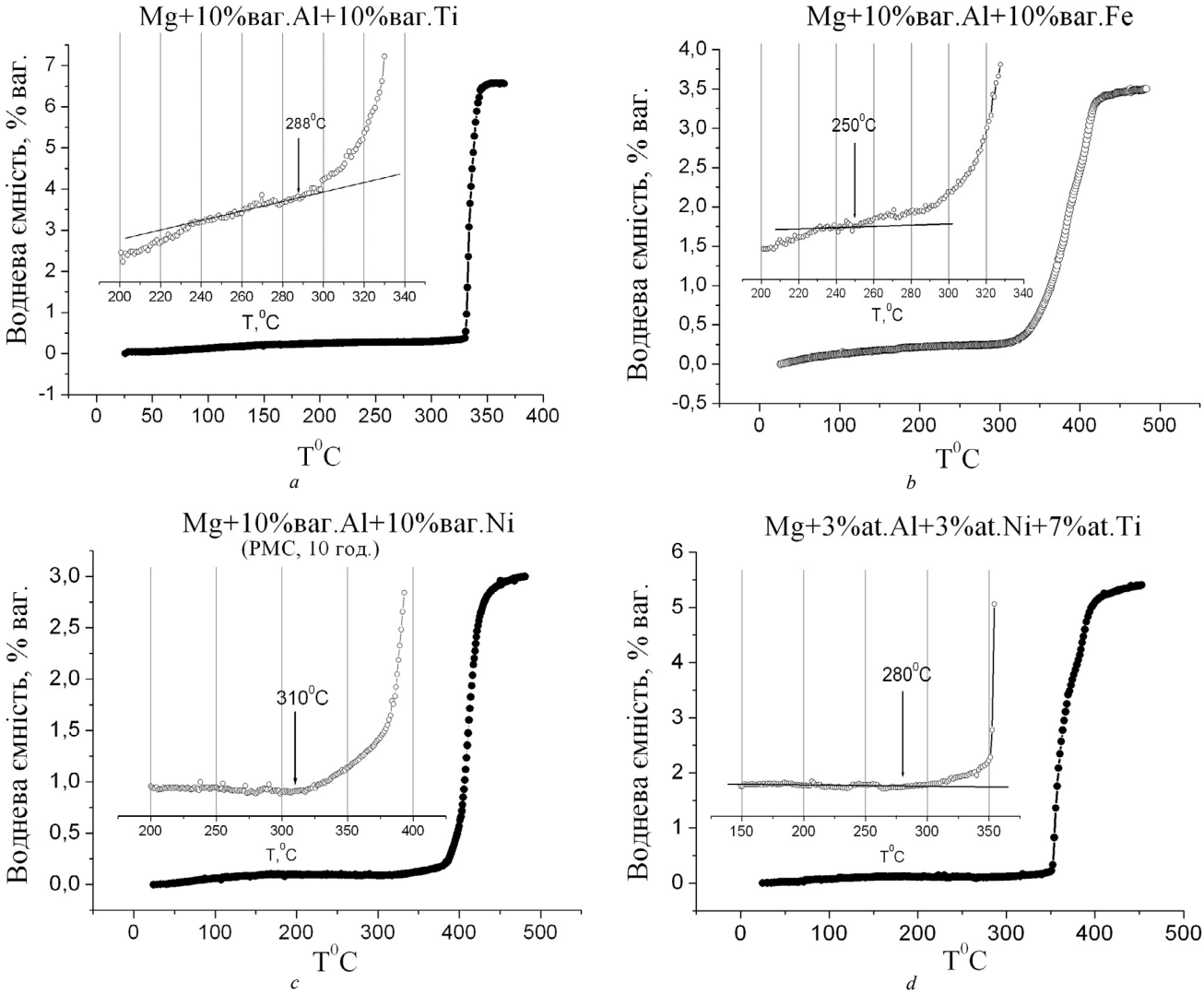


Рис. 5. Ізобари першої після синтезу десорбції водню з гідридної фази MgH_2 механічних сплавів: МС6-(a), МС7-(b), МС8-(c), МС9-(d).

визначення характеристик механічних сплавів не тільки після їх РМС синтезу, але і після перших циклів гідрування-дегідрування з метою вирішення питання про доцільність і області їх практичного застосування.

Для визначення впливу комплексного легування перехідними металами Ti, Fe, Ni і неперехідним металом Al на температуру розкладу і термічну стабільність фази MgH_2 за тиску водню в реакторі 0,1 МПа досліджено десорбцію водню з МС6 – МС10. Ізобари десорбції водню, що отримані *при першому нагріванні після синтезу РМС* зразків МС6- МС9 приведені на рисунку 5, а після *першого гідрування з газової фази МС6 – МС10* на рис. 6.

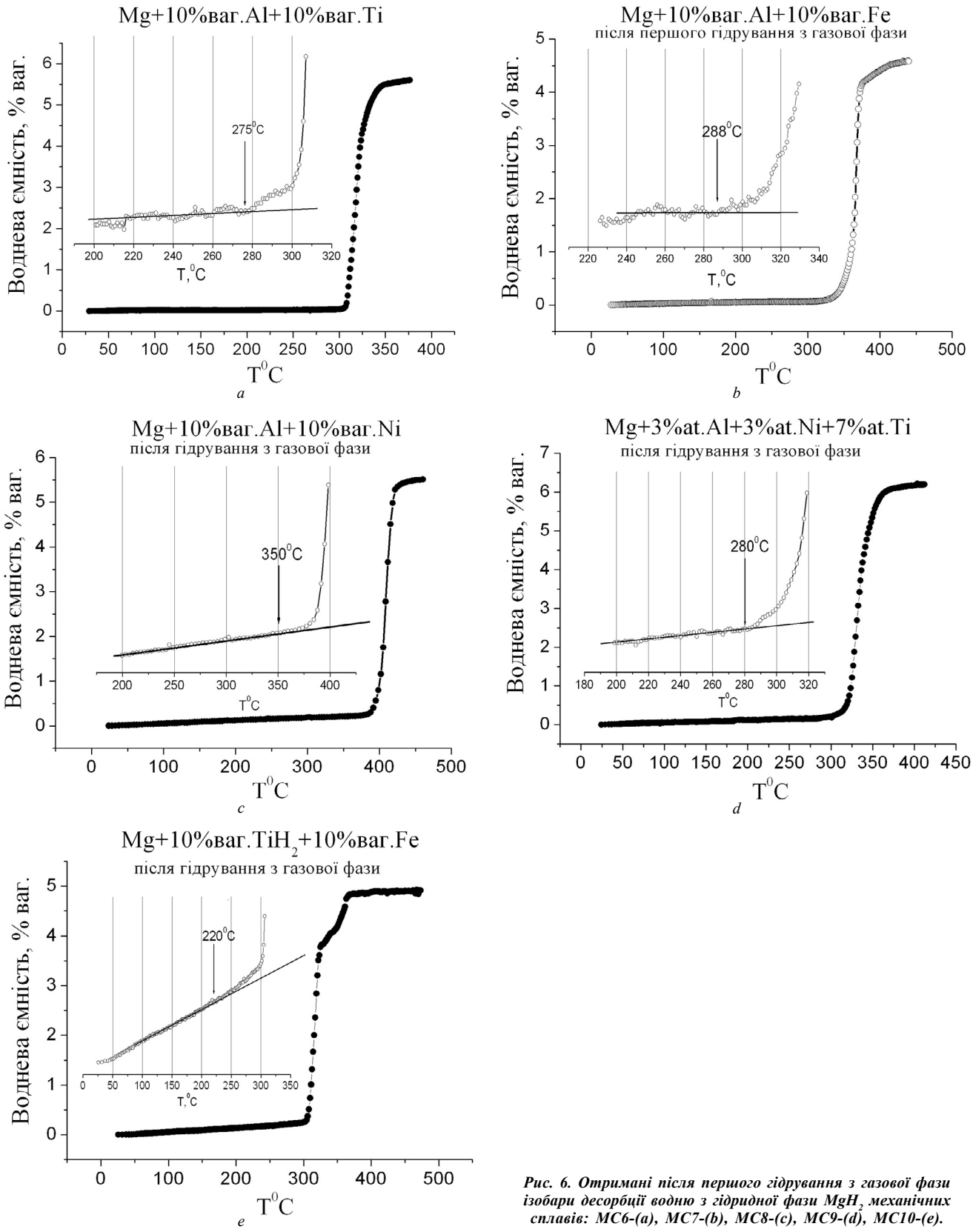


Рис. 6. Отримані після першого гідрування з газової фази ізобари десорбції водню з гідридної фази MgH_2 механічних сплавів: МС6-(a), МС7-(b), МС8-(c), МС9-(d), МС10-(e).

Як і в попередньому випадку сплавів-композитів МС1 – МС5, всі ізобари отримані при швидкості нагрівання зразків 3 град/хв., а значення температур $T_{початку}$ і $T_{макс.}$ для МС6 – МС10 представлені також в таблиці 3. З приведених на рис.5 кривих термодесорбції водню і таблиці 3 видно, що у випадку композиту МС7 додавання до магнію 10 % мас. Al +10 % мас. Fe при застосуванні методу РМС для отримання гідридної фази MgH_2 привело до зниження температури початку десорбції водню з 315 до 250 °С, тобто на 65 градусів. Таке зниження температури десорбції є

найбільшим, якщо порівнювати з додаванням до магнію 10 % мас. Al + 10 % мас. Ti і 10 % мас. Al +10 % мас. Ni у випадку МС6 і МС8, і вказує на **зниження термодинамічної стабільності MgH_2** (так як температура 250 °С нижче за температуру 288 °С, яка згідно [86] відповідає рівноважному тиску водню 0,1 МПа). Вказане зниження температури слід віднести, на наш погляд, на рахунок утворення в процесі механічного синтезу гідриду твердого розчину заліза та алюмінію в магнії $Mg(Fe,Al)H_2$, який згідно з теоретичним прогнозом [9] повинен володіти більш низькою термодинамічною стабільністю, ніж дигідрид магнію MgH_2. Про утворення в процесі механічного синтезу вказаного гідриду твердого розчину $Mg(Fe,Al)H_2$ може свідчити досить помітне зменшення (за рахунок додавання Fe та Al) об'єму V елементарної комірки гідридної фази β-MgH_2 механічного сплаву МС7 в порівнянні з об'ємом елементарної комірки тієї ж гідридної фази β-MgH_2 (без легувальних елементів) механічного сплаву МС1: від величини V=61,672 Å^3 для механічного сплаву МС1 до величини V= 61,278 Å^3 для механічного сплаву МС7 (див. таблицю 2). Ще більш переконливим свідченням можливого утворення в процесі синтезу твердого розчину в магнії заліза і алюмінію може бути зменшення об'єму V елементарної комірки фази металічного Mg механічного сплаву МС7 в порівнянні з об'ємом елементарної комірки тієї ж фази металічного Mg механічного сплаву МС1: від величини V=46,437 Å^3 для механічного сплаву МС1 до величини V=45,114 Å^3 для механічного сплаву МС7. Якщо звернути увагу на той факт, що виміряна нами температура початку десорбції водню з гідридної фази MgH_2 механічного сплаву МС3 (Mg + +10% ваг.Fe) виявилась рівною близько 260 °С, в той час, як у випадку механічного сплаву МС5 (Mg+10%ваг.Al) – 310 °С, то буде логічним припущення, що у вищевказаному зниженні на 65 градусів температури початку десорбції водню з гідридної фази β-MgH_2 механічного сплаву МС7 головну роль відіграло залізо. Слід зауважити, що за однакових умов синтезу МС6-МС9 методом РМС, зниження термодинамічної стабільності і, відповідно, зниження температури розкладу гідридної фази MgH_2 механічного сплаву при тиску водню в реакторі 0,1 МПа вдалося досягнути тільки у випадку МС7.

З наведеної на рис.6 b кривої десорбції водню з МС7 після першого гідрування з газової фази видно, що температура початку десорбції водню в цьому випадку дорівнює близько 288 °С. Ця температура вже вища за температуру 250 °С, визначену в попередньому дослідженні десорбції (першої) водню з МС1 після його синтезу і контакту з повітрям, і співпадає згідно [86] з температурою розкладу стехіометричного MgH_2, яка відповідає рівноважному тиску в реакторі 0,1МПа. Встановлений факт підвищення температури початку десорбції водню з 250 °С до 288 °С може свідчити про те, що в результаті гідрування із газової фази механічного сплаву МС1 за вищевказаних умов утворюється не гідрид твердого розчину $Mg(Fe,Al)H_2$, а гідридна фаза, яка за складом відповідає стехіометричному гідриду магнію MgH_2. Тобто можна констатувати, що при циклічному гідруванні із газової фази зразку МС1 ефект зниження термодинамічної стабільності його гідридної фази MgH_2, який ми спостерігали при дослідженні першої десорбції водню з МС7 після його синтезу, не зберігається (зникає). Причиною цього може бути розпад твердого розчину в магнії Fe і Al при нагріванні зразку МС7 в процесі його гідрування із газової фази з утворенням таких фаз, як $FeAl_2$ і Mg_2FeH_6 і фази металічного алюмінію (див. таблицю 1). Підтвердженням же такого припущення цілком може бути зростання об'єму V елементарної комірки гідридної фази MgH_2 механічного сплаву МС7 після його гідрування із газової фази в 5 циклі від значення V= 61,278 Å^3 до значення V= 61,671 Å^3 (див. таблицю 2).

Температура початку десорбції водню $T_{початку}$ з механічного сплаву-композиту МС10 (Mg+10ваг.%Fe+ +10%ваг.TiH_2), який на відміну від МС7 отримано помелом в атмосфері аргону (а не водню) з наступним гідруванням з газової фази, виявилась рівною 220 °С, тобто ще більш низькою, ніж Тпочатку у випадку МС7 (250 °С). Проте це досить низьке значення Тпочатку (220 °С) не є свідченням зниження термодинамічної стабільності гідридної фази MgH_2 МС10. Десорбція водню з МС10, що починається при темпреатурі 220 °С, як встановлено, є наслідком початку розкладу при цій температурі гідридної фази $TiFeH_{0,2}$ і, можливо, фази $TiFeH_{2-x}$ (див. таблицю 1), а не, як очікувалось, легованої титаном і залізом гідридної фази $Mg(Ti,Fe)H_2$.

Слід звернути увагу на те, що приведені в таблиці 1 значення водневої ємності для МС6 – МС10 були отримані при однакових умовах як синтезу РМС, так і гідрування із газової фази вказаних МС, і не відповідають максимальним значенням водневої ємності, яких можна досягти при збільшенні часу помелу або часу гідрування з газової фази. Зроблене зауваження, в першу чергу, стосується МС7, значення водневої ємності для якого 3,5 % ваг. суттєво відрізняється, наприклад, від значень воднених ємностей 6,56 % ваг. і 5,4% ваг. для МС6 і МС9. Очевидно, що у випадку МС7 10-ти годин реактивного помелу недостатньо, щоб досягти можливої максимальної ємності.

Кінетика процесу десорбції водню з механічних сплавів-композитів Mg – Me (Me: Ti, Fe, Ni, Al) та Mg – Me_1 – Me_2 (Me1: Al; Me2: Ti, Fe, Ni)

Кінетику десорбції водню з гідридної фази β-MgH_2 всіх синтезованих нами МС після їх гідрування з газової фази в однакових умовах (450 ^{0}С, тиск водню в реакторі 3 МПа, охолодження зразку з піччю) досліджено при постійному тиску водню в реакторі 0,1 МПа і при наступних температурах: 300 °С у випадку МС2 – МС5, МС9, МС10 і 320 та 400 °С у випадку МС1, МС6 – МС8. Кінетичні криві десорбціїї представлені на рисунку 7, а в таблиці 4 для всіх досліджених МС приведено дані про час виділення половини ($\tau_{1/2}$) та повної кількості водню ($\tau_п$). Як видно з таблиці 4 і наведених на рис. 7а кінетичних кривих, що отримані при температурі 300 °С, найкращою кінетикою десорбції водню з гідридної фази MgH_2 МС володіють механічні сплави-композити МС4 і МС10, для яких $\tau_{1/2}$ складає відповідно 7 та 7,5 хвилин, а $\tau_п$ – 14 та 16 хвилин. З таблиці 4 можна також побачити, що час $\tau_{1/2}$ виділення половини всього водню збільшується в ряду

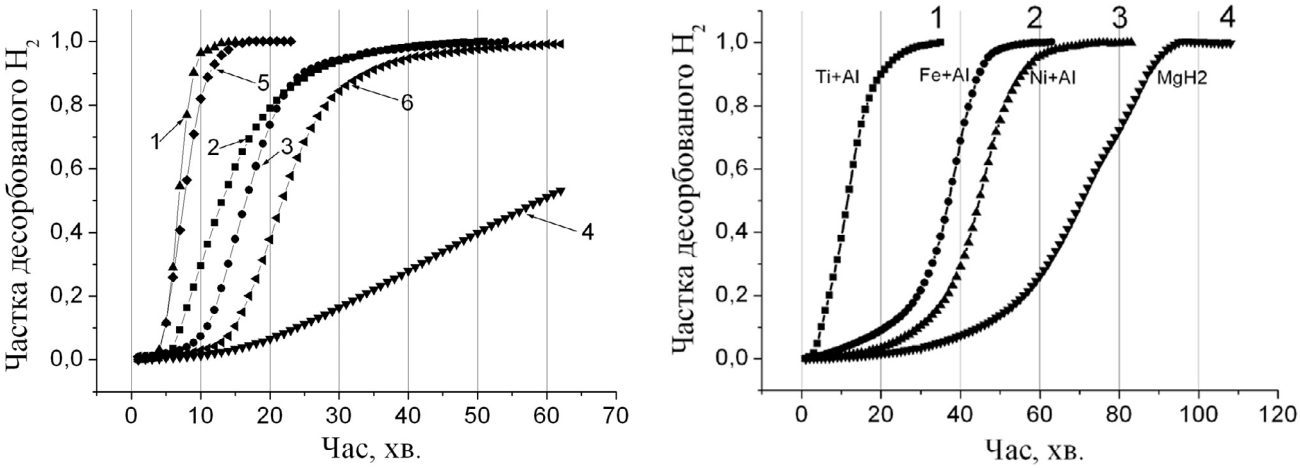


Рис. 7. Кінетичні криві десорбції водню з механічних сплавів: (а) МС2, МС3, МС4, МС5, МС9, МС10 – криві 1 – 6 відповідно; (b) МС6, МС7, МС8, МС1 – криві 1 – 4 ьвідповідно. Криві на рис.7а отримані при температурі 300 °С, а на рис.7b – 320 °С.

Таблиця 4.

Час (хв.) десорбції половини ($t_{1/2}$) та повної (фп) кількості водню із гідридної фази MgH_2 композитів при 300 °С, 320 °С, 400 °С

ЗРАЗОК	300 ^{0}C		320 ^{0}C		400 ^{0}C	
	$\tau_{1/2}$	$\tau_п$	$\tau_{1/2}$	$\tau_п$	$\tau_{1/2}$	$\tau_п$
МС1 (Mg)			71	95	6,5	11
МС2 (Mg + 10 ваг.% Ti)	16,5	50				
МС 3 (Mg + 10 ваг.% Fe)	13	50				
МС 4 (Mg + 10 ваг.% Ni)	7	14				
МС 5 (Mg + 10 ваг.% Al)	58	175			6,5	20
МС 6 (Mg + 10 ваг.% Al +10 ваг.% Ti)			11,5	30	3,5	12
МС 7 (Mg + 10 ваг.% Al +10 ваг.% Fe)			37	55	5,5	12
МС 8 (Mg + 10 ваг.% Al +10 ваг.% Ni)			44,5	73	3,5	9
МС 9 (Mg + 3ат.% Al +3ат.% Ni+ 7ат. %Ti)	22	60				
МС 10 (Mg + 10 ваг.% TiH_2 +10 ваг.% Fe)	7,5	16				

МС3, МС2, МС9, МС5: 13; 16,5; 22; 58 хвилин. Якщо ці значення $\tau_{1/2}$ порівняти з часом виділення при більш високій температурі 320 °С половини всього водню з гідридної фази MgH_2 МС1, який складає 71 хвилину, то можна зробити висновок про позитивну роль домішки до магнію перехідних металів Ni, Fe, Ti в покращенні кінетики процесу десорбції водню з гідридної фази β-MgH_2 МС.

На рисунку 7b представлені кінетичні криві десорбції водню при температурі 320^{0}С з механічних сплавів-композитів МС6, МС7, МС8 і для порівняння МС1, а дані про час виділення з них половини (ф1/2) та повної кількості водню (фп) приведені в таблиці 4. Найкращу кінетику десорбції водню з гідридної фази MgH2 вищевказаних МС виявив механічний сплав-композит МС6 (Mg + 10ваг.%Al+ + 10%ваг.Ti), для якого $\tau_{1/2}$ складає 11,5 і $\tau_п$ – 30 хвилин. При цьому головну роль в покращенні кінетики, як було встановлено, відіграє не алюміній, а титан. Як відомо, титан, як і інші перехідні метали, володіє каталітичними властивостями і сприяє зменшенню адсорбованих на поверхні часток порошку МС карбон – та кисеньвміщуючих груп, які, як показують XPS дослідження [70, 101], можуть блокувати каталітичні центри і стримувати дисоціативну хемосорбцію водню при гідруванні і процес рекомбінації при дегідруванні. Оцінку ступеню впливу різних домішок легувальних елементів на кінетику десорбції водню з МС можна зробити, проаналізував приведені в таблиці 3 значення температур $T_{макс.}$, які відповідають максимальній швидкості виділення водню із даного МС і, як правило, корелюють із значенням $\tau_{1/2}$ цього ж самого МС. Вказана кореляція має місце у випадку МС2, МС3, МС4, коли домішкою до магнію є Ti, Fe, Ni, і дуже чітко вона прослідковується у випадку МС6, МС7, МС8, коли домішкою є Al+Ti, Al+Fe, Al+Ni. Найменше значення Тмакс. у МС6 в порівнянні з МС7 і МС8 свідчить про найбільший вплив на кінетику дисоціації гідридної фази β-MgH_2 саме парного легування алюмінієм і титаном.

Висновки

З метою зниження температури та покращення кінетики розкладу стехіометричного гідриду MgH_2 з застосуванням в процесі його синтезу механічного диспергування та легування Ti, Fe, Ni, Al синтезовано механічні сплави Mg-Me (Me: Ti, Fe, Ni, Al) та Mg-Me_1-Me_2 (Me_1: Al; Me_2: Ti, Fe, Ni) і досліджено їх фазовий склад і структуру, воденьсорбційні властивості, термічну стабільність і кінетику десорбції з них водню.

Нові розроблені механічні сплави-композити містять гідридну фазу MgH_2 із зниженою термічною стабільністю та покращеною кінетикою її розкладу і здатні накопичувати 5–6,5 % ваг. водню. Робочі характеристики розроблених композитних матеріалів дозволяють їх використання в стаціонарних умовах застосування.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Liang G., Huot J., Boily S.Catalytic effect of transition metals on hydrogen sorption in nanocrystalline ball milled MgH2 – Tm (TM=Ti, V, Mn, Fe, Ni) systems // J. Alloys Compd. 1999.– 292. – p. 247-252.

2. Huot J., Liang G., Schulz R. Mechanically alloyed metal hydride systems,Structure of nanocomposite metal hydrides // Appl. Phys. 2001. – A 72. – p. 187-195.

3. Oelerich W., Klassen T., Borman R. Metal oxides as catalysts for improved hydrogen sorption in nanocrystalline Mg-based materials / / J. Alloys Compd. 2001. – № 315. – p. 237-242.

4. Huot J. Pelletier J.F., Liang G., Sutton M., Schulz R. Structure of nanocomposite metal hydrides // J. Alloys Compd. 2002. – 330-332. – p. 727-731.

5. Degouche Z. Goyette J., Bose T.K., Schulz R. Moisture effect on hydrogen storage properties of nanostructured MgH2 –V-Ti composite // Int. J. Hydrogen Energy 2003. – 28. –p. 983-988.

6. Huot J. Pelletier J.F., Lurio L.B., Sutton M., Schulz R. Investigation of degydrogenation mechanism of MgH2 –Nb nanocomposites // J. Alloys Compd. 2003. – 348. – p. 319-324.

7. Barkhordarian G. Klassen T., Borman R. Fast hydrogen sorption kinetics of nanocrystalline Mg using Nb2O5 as catalyst // Scripta Mater. 2003. – 49. – p. 213-217.

8. Qian Li., Qin Lin, Kuo-Chin Chou, Li-Jun Jiang, Feng Zhan Hydrogen storage properties of mechanically alloyd Mg-8 mol% LaNi0,5 composite // Materials Research Society 2004. – 19. – p. 2871-2876.

9. Shang C.X., Bououdina M., Song Y., Guo Z.X. Mechanical alloying and electronic simulation of (MgH2 + M) system (M= Al, Ti, Fe, Ni, Cu and Nb) for hydrogen storage // Int. J. Hydrogen Energy 2004 - 29 . – p. 73-80.

10. Bassetti A., Bonetti E., Pasquini L., Montone A., Grbovic J., Antisari V. Hydrogen desorption from ball milled MgH2 catalysed with Fe // J. Eur. Phys. 2005. – B 43. – p. 19-27.

11. Deledda S., Borissova A., Poinsignonon C. H-sorption in MgH2 nanocomposites containing Fe or Ni with fluorine // J. Alloys Compd. 2005. – 404-406. – p. 409-412.

12. Hanada N., Ichikawa T., Fujii H. Catalytic effect of Ni nanoparticle and Nb oxide on H-desorption properties in MgH2 prepared by ball milling // J. Alloys Compd. – 2005. – 404-406. – p. 716-719.

13. Borgschulte A., Rector J.H., Dam B.The role of niobium oxide as a surface catalyst for hydrogen absorption // J. Catal. – 2005. – 235. – p. 353-358.

14. Hugg P.-A., Dornheim M., Klassen T. Thermal stability of nanocrystalline magnesium for hydrogen storage // J. Alloys Compd. 2005. – 404-406. –p. 499-502.

15. Aguey-Zinsou K.-F., Ares Fernandes J.R., Klassen T. Using MgO to improve the (de)hydriding properties of magnesium // Mater. Res. Bull. 2006. – 412. – p. 1118-1126.

16. Delchev P., Himitliiska T., Spassov T. Microstructure and hydriding properties of ball-milled

Mg -10at.%MmNi5 (Mm=La, Ce-rich mischmetal) composites // J. Alloys Compd. 2006. – 417. – p. 85-91.

17. David E. Nanocrystalline magnesium and its properties of hydrogen sorption // J. Achievements in Materials and Manufacturing Engineering 2007. – 20. – p. 87-90.

18. Seon-Ah Jin., Jae-Hyeok Shim, Jae-Pyoung Ahn, Young Whan Cho, Kyung-Woo Yi. Improvement in hydrogen sorption kinetics of MgH_2 with Nb hydride catalyst // Acta Mater. 2007. – 55. – p. 5073-5079.

19. Xie L., Liu Y., Wang Y.T., Zheng J., Li X.G. Superior hydrogen storage kinetics of MgH2 nanoparticles doped with TiF3 // Acta Mater. 2007. – 55. – p. 4585-4591.

20. Imamura H., Yoshihara K., Yoo M., Kitazawa I., Sakata Y., Ooshima S. Dehydriding of Sn/MgH2 nanocomposite formed by ball milling of MgH2 with Sn // Int. J. Hydrogen Energy 2007. – 32. – p. 4191- 4194.

21. Varin R.A., Czujko T., Wasmund E.B., Wronski Z.S. Hydrogen desorption properties of MgH_2 nanocomposites with nano-oxides and inco micrometric – and nanometric-Ni T // J. Alloys Compd. 2007). – 446-447. – p. 63-65.

22. Dobrovolsky V.D., Ershova O.G., Solonin Y.M., Khyzhun O.Y., Paul-Boncour V. The influence of TiB2 upon thermal stability of a hydride phase of the Mg-based mechanical alloy // J. Alloys Compd. 2008. – 465. – p. 177-182.

23. Polanski M., Bystrzycki J. Comparative studies of the influence of different nano-sized metal oxides on the hydrogen sorption properties of magnesium hydride // J. Alloys Compd. 2009, – 486. – p. 697-701.

24. Patah A., Takasaki A., Szmyd J.S. Influence of multiple oxide (Cr2O3/Nb2O5) addition on the sorption kinetics of MgH2 // Int. J. Hydrogen Energy 2009. – 34. – p. 3032-3037.

25. Ma L.P., Kang X.D., Dai H.B., Liang Y., Fang Z.Z., Wang P.J., Wang P., Cheng H.M. Superior catalytic effect of TiF3 over TiCl3 in improving the hydrogenn sorption kinetics of MgH2: Catalytic role of fluorine anion // Acta Mater. 2009. – 57. – p. 2250-2258.

26. Xie Lei., Liu Yang, Zhang Xuanzhou. Catalytic effect of Ni nanoparticles on the desorption kinetics of MgH2 nanoparticles // J. Alloys Compd. 2009. – 482. – p. 388-392.

27. Varin R.A., Czujko T., Wronski Z.S. Thermal stability of Vale Inco nanometric nickel as a catalytic additive for magnesium hydride (MgH2) // Int. J. Hydrogen Energy 2009, – 34. – p. 8603-8610.

28. Imamura H., Tanaka K., Kitazawa I. Hydrogen storage properties of nanocrystalline MgH2 and MgH2/Sn nanocomposite synthesized by ball milling // J. Alloys Compd. 2009. – 484. – p. 939-942.

29. Agarwal S., Aurora A., Jain A. Catalytic effect of ZrCrNi alloy on hydriding properties of MgH2 // Int. J. Hydrogen Energy 2009. – 34. – p. 9157-9162.

[30] Liu D.M., Fang C.H., Zhang Q.A. Hydrogen storage properties of MgH2 – (Sr,Ca)2AlH7 composite // J. Alloys Compd. 2009. – 485. – p. 391-395

31. Varin R.A., Czujko T., Chiu Ch., Pulz R., Wronskic Z.S. Synthesis of nanocomposite hydrides for solid-state hydrogen storage by controlled mechanical milling techniques // J. Alloys Compd. 2009. – 483. – p. 252-255.

32. Mao J.F., Yu X.B., Guo Z.P., Liu H.K., Wu Z. Enhanced hydrogen storage performances of NaBH4 – MgH2 system // J. Alloys Compd. 2009. – 479. – p. 619-623.

33. Sabitu S.T., Gallo G., Goudy A.J. Effect of TiH2 and Mg2Ni additives on the hydrogen storage properties of magnesium hydride // J. Alloys Compd. 2010. -499. –p. 35-38.

34. Ma Lai-Peng., Wang P., Hui-Ming Cheng. Hydrogen sorption kinetics of MgH2 catalyzed with titanium compounds // Int. J. Hydrogen Energy 2010. – 35. – p. 3046-3050.

35. Mao J., Guo Z., Yu X., Liu H., Wu Z. Enhanced hydrogen sorption properties of Ni and Co-catalyzed MgH2 // Int. J. Hydrogen Energy 2010. – 35. – p. 4569-4575.

36. Tian Mi., Shang Congxiao. Nano-structuredMgH2 catalyzed by TiC nanoparticles for hydrogen storage // J. Chem. Technol. Biotechnol. 2011. – 86. – p. 69-74.

37. Mahmoudi N., Kaflou A., Simchi A. Hydrogen desorption properties of MgH2 –TiCr1.2Fe0.6 nanocomposite prepared by highenergy mechanical alloying // J. Power Sources 2011. – 196. – p. 4604-4608.

38. Shahi Rohit, Tiwari P.,Anand R., Shaz M.A., Srivastava O.N. Studies on de/rehydrogenation characteristics of nanocrystalline MgH2 co-catalyzed with Ti, Fe and Ni // Int. J. Hydrogen Energy 2013. – 38. – p. 2778-2784.

39. Ivanov E., Konstanchuk I., Stepanov A., Boldyrev V. Magnesium mechanical alloys for hydrogen storage // J. Less-Common Met. 1987). – 131. – p. 25-29.

40. 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. – p. 218-223.

41. Imamura H., Sakasai N., Fujinaga T. Characterization and hydriding properties of Mg-graphite composites prepared by mechanical grinding as new hydrogen storage materials // J. Alloys Compd. 1997. – 253-254. – p. 34-37.

42. Zaluska A., Zaluski L., Strom-Olsen J.O. Nanocrystalline magnesium for hydrogen storage // J. Alloys Compd. 1999. – 288. – p. 217-225.

43. Bobet J.- L., Even C., Nakamura Y., Akiba E., Darriet B. Synthesis of Mg & Ti – hydride via reactive mechanical alloying // J. Alloys Compd. – 2000. – 298. – p. 279-284.

44. Bobet J.-L., Akiba E., Darriet B. Influence of 3d-metal addition on MgH2 synthesizeStudy of Mg – M (M=Co, Ni, Fe) mixture elaborated by reactive mechanical alloying hydrogen sorption properties // Int. J. Hydrogen Energy. – 2001. – 26. – p. 493-501.

45. Imamura H., Tabata S., Shigetomi N. Composites for hydrogen storage by mechanical grinding of graphite carbon and magnesium // J. Alloys Compd. 2002. – 330-332. – p. 579-583.

46. Imamura H., Kusuhara M., Minami S. Carbon nanocomposites synthesized by high-energy mechanical milling of graphite and

magnesium for hydrogen storage // Acta Mater. 2003. – 51. – p. 6407-6414.

47. Song M.Y. Hydriding kinetics of a mechanically alloyed mixture Mg-10wt%Ni // Int.J. Hydrogen Energy. – 2003. – 28. – p. 403-408.

48. Chen D., Chen L., Liu S. Microstructure and hydrogen storage property of Mg/MWNTs composites // J. Alloys Compd. 2004. – 372. – p. 231–237.

49. Shang C.X., Guo Z.X. Effect of carbon on hydrogen desorption and absorption of mechanically milled MgH2 // J. Power Sources. – 2004. – 129. – p. 73-80.

50. Dal Tou S., Lo Russo S., Maddalena A. Hydrogen desorption from magnesium hydride–graphite nanocomposites produced by ball milling // Mater. Sci. Eng. 2004. – B 1082. – p. 24-27.

51. Klyamkin S. N., Tarasov B.P., Straz E.L. Ball milling synthesis and properties of hydrogen sorbents in magnesium hydride-graphite system // Int. Sci. J. Alternative Energy and Ecology. – 2005. –1. – p. 27–29.

52. Spassov T., Rangelova V., Solsona P. Hydriding/dehydriding properties of nanocrystalline Mg87Ni3Al3M7 (M=Ti,Mn,Ce,La) alloys prepared by ballmilling // J. Alloys Compd. – 2005. – 398. – p. 139–144.

53. Delchev P., Solsona P., Drenchev B. Direct hydriding of Mg87Al7Ni3Mn3 by reactive mechanical milling in Hydrogen atmosphere and influence of particle size on the dehydriding reaction // J. Alloys Compd. – 2005 – 388. – p. 98-103.

54. Spassov T. Petkov V., Solsona P. Hydriding/dehydriding of Mg87Ni3Al3Mm7(Mm=La, Ce-rich mischmetal) alloy produced by mechanical milling // J. Alloys Compd. – 2005. – 403. – p. 363-367.

55. Doppiu S., Solsona P., Spassov T., Barkhordarian G., Dorngeim M., Klassen T., Surinach S., Baro M.D. Thermodynamic properties & absorption- desorption kinetics of Mg87Ni10Al3 alloy synthesized by reactive ball milling under H2 atmosphere // J. Alloys Compd. – 2005. – 404-406. – p. 27-30.

56. Varin R.A., Li S., Chiu Ch., Guo L., Morozova O., Khomenko T., Wronski Z. Nanocrystalline and non-crystalline hydrides syntesized by controlled reactive mechanical alloying/milling of Mg – X(X=Fe,Co, Mn, B) systems // J. Alloys Compd. – 2005. – 404-406. – p. 494-498.

57. Kondo T., Shindo K., Sakurai Y. Dependence of hydrogen storagecharacteristics of Mg-TiFe0,92Mn0,08 composite on amount of TiFe0,92Mn0,08 // J Alloys Compd. – 2005. – 404–406. – p. 511-514.

58. Bystrzycki J., Czujko T., Varin R.A. Processing by controlled mechanical milling of nanocomposite powders Mg + X (X = Co, Cr, Mo, V, Y, Zr) and their hydrogenation properties // J. Alloys Compd. – 2005. – 404-406. – p. 507-510.

59. Ming Au. Hydrogen storage properties of magnesium based nanostructured composite materials // Mater. Sci. Eng. – 2005, -B 117. – p. 37- 44.

60. Yermakov A.Ye., Mushnikov N.V., Uimin M.A., Gaviko V.S., Tankeev A.P.,.Skripov A.V, Soloninin A.V., Buzlukov A.I. Hydrogen reaction kinetics of Mg-based alloys synthesized by mechanical milling // J. Alloy Compd. – 2006. – 425. – p. 367-372.

61. Jensen T.R, Andreasen A., Vegge T. Dehydrogenation kinetics of pure and nickel-doped magnesium hydride investigated by in situ time-resolved powder X-ray diffraction // Int. J. Hydrogen Energy. – 2006. – 31. – p. 2052- 2062.

62. Wu C.Z., Wang P., Yao X.Effect of carbon/noncarbon addition on hydrogen storage behaviors of magnesium hydride // J. Alloys Compd. – 2006. – 414. – p. 259-264.

63. Montone A., Grboviu, Bassetti A. Microstructure, surface properties and hydrating behaviour of Mg-C composites prepared by ball milling with benzene // Int. J. Hydrogen Energy.- 2006. – 31. – p. 2088-2096.

64. Imamura H., Kitazawa I., Tanabe Y. Hydrogen storage in carbon/Mg nanocomposites synthesized by ball milling // Int. J. Hydrogen Energy. – 2007. – 32. – p. 2408-2411.

65. Huang Z.G., Guo Z.P., Calka A. Noticeable improvement in the desorption temperature from graphite in rehydrogenated MgH2/ graphite composite // Mater. Sci. Eng. – 2007. -A 447. – p. 180-185.

66. Huang Z.G., Guo Z.P., Calka A. Effects of carbon black, graphite and carbon nanotube additives on hydrogen storage properties of magnesium // J. Alloys Compd. – 2007. – 427. – p. 94-100.

67. Narayanan D.L., Lueking A.D. Mechanically milled coal and magnesium composites for hydrogen storage // Carbon. – 2007. – 45. – p. 805-820.

68. Lillo-Rydenas M.A., Guo Z.X., Aguey-Zinsou K.F. Effects of different carbon materials on MgH2 decomposition // Carbon. – 2008. – 46. – p. 126-137.

69. Rud A.D, Lakhnik A.M., Ivanchenko V.G. Hydrogen storage of the Mg – C composites // Int. J. Hydrogen Energy. – 2008. – 33. – p.1310-1316.

70. Ershova O.G., Dobrovolsky V.D., Solonin Y.M., Khyzhun O.Y., Koval A.Y. Influence of Ti, Mn, Fe, Ni addition upon thermal stability & decomposition temperature of the MgH2 phase of alloys synthesized by reactive mechanical alloys // J. Alloys Compd.- 2008. -464. – p. 212-218.

71. Ershova O., Dobrovolsky V., Solonin Yu. About manner and mechanisms of reduction of thermal firmness of Mg, Ti, Y- based mechanical alloys // Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems (fourth ed. NATO Science for Peace and Security Programme) Springer. – 2008. – p. 429–436.

72. 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 // Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems (fourth ed. NATO Science for Peace and Security Programme) Springer. – 2008. – p. 467–472.

73. Milanese C., Girella A., Bruni G., Berbenni V., Cofrancesco P., Marini A., Villa M., Matteazzi P. Hydrogen storage in magnesium–metal mixtures: Reversibility, kinetic aspects and phase analysis // J. Alloys Compd.- 2008. – 465. – p. 396 – 405.

74. SungNam Kwon, Baek SungHwan, Daniel R. Mumm, Hong Seong-Hyeon, Song Myoung Youp. Enhancement of the hydrogen storage characteristics of Mg by reactive mechanical grinding with Ni, Fe and Ti // Int. J. Hydrogen Energy. – 2008. – 33. – p. 4586 – 4592.

75. Denys R.V., Riabov A.B., Maehlen J.P., Lototsky M.V., Solberg J.K., Yartys V.A. In situ synchrotron X-ray diffraction studies of hydrogen desorption and absorption properties of Mg and Mg-Mm-Ni after reactive ball milling in hydrogen // Acta Mater.- 2009. – 57. – p. 3989 – 4000.

76. Bambhaniya K.G., Grewal G.S., Shrinet V., Sindh N.L., Govindan T.P. Hydrogen storage properties of MgH2 – Sic composites // Int. J. Hydrogen Energy. – 2012. – 37. – p. 3671-3676.

77. Єршова О.Г., Добровольський В.Д., Солонін Ю.М. Механічні сплави Mg-Me (Me = Al, Ti, Fe): дослідження воденьсорбційних властивостей, термічної стійкості та кінетики процесу десорбції водню // Фізика і хімія твердого тіла. – 2013. – т.14, № 1. – С. 101 – 107.

78. Bououdina M. Comparative study of mechanical alloying of (Mg1Al) and (Mg1Al1Ni)

mixtures for hydrogen storage / M. Bououdina, Z.X. Guo // J Alloys Compd.- 2002. – 336. – p. 222-231.

79. Tanniru M., Slattery D.K., Ebrahimi F. Study of stability of MgH2 in Mg-8at% Al alloy powder // Int. J. Hydrogen Energy. – 2010. – 35. – p. 3555-3564.

80. 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. – p. 639-647.

81. Zhou C.,Fang Z.Z., Lu J., Luo X., Ren C., Fan P., Ren Y., Zhang X. Thermodynamic Destabilization of Magnesium Hydride Using Mg-Based Solid Solution // J.Phys.Chem. C. – 2014. – 118. – p. 11526-11535.

82. Bouaricha S., Dodelet L.P., Guay D., Huot J., Boily S., Schulz R. Hydriding behavior of Mg–Al and leached Mg–Al compounds prepared by high-energy ball-milling // J.Alloys Compd. – 2000. – 297. – p. 282-293.

83. Li Z., Liu X., Jiang L., Wand S. Characterization of 20wt%Ni-Y hydrogen storage composite prepared by reactive mechanical alloying // Int. J. Hydrogen Energy 32 (2007)1869-1864.

84. Shahi Rohit, Tiwari R., Anand P., Shaz M.A., Srivastava O.N., Studies on de/rehydrogenation characteristics of nanocrystalline MgH2 co-catalyzed with Ti, Fe and Ni // Int. J. Hydrogen Energy. – 2013. -38. – p. 2778 – 2784.

85. WANG1 Yao, ZENG Xiao-qin, ZOU Jian-xin, LI De-jiang, WU Xiao-mei, DING Wen-jiang.

Microstructure characterization and hydrogen desorption behaviors of Mg"Al"H powders prepared by reactive milling in hydrogen // Trans.Nonferrous Met. Soc. China. – 2013. – 23. – p. 3112"3118.

86. Stampfer J.F.,Holley C.E., Suttle J.F. The Magnesium-Hydrogen System // J. Am. Chem.Soc. - 1960. – 82. – p. 3504 – 3508.

87. Bambhaniya K.G., Grewal G.S., Shrinet V., Sindh N.L., Govindan T.P. Fast hydriding Mg-Zr-Mn-Ni alloy composition for high capacity hydrogen storage application // Int. J. Hydrogen Energy. – 2012. – 37. – p. 3671-3676.

88. Haizhen Liu, Wang Xinhua, Liu Yongan, Dong Zhaohui, Li Shouquan, Ge Hongwei, Yan Mi. Microstructures and Hydrogen Desorption Properties of the MgH_2–AlH_3 Composite with NbF5 Addition // J. Phys. Chem. C. – 2014. – 118. – p. 18908–18916.

89. Haizhen Liu, Xinhua Wang, Yongan Liu, Zhaohui Dong, Guozhou Cao, Shouquan Li, Mi Yan. Improved hydrogen storage properties of MgH2 by ball milling with AlH3 preparations, de/rehydriding properties and reaction mechanisms // J.Materials Chemistry A. – 2013. – 1. – p. 12527-12535.

*90. Zhou Chengshang, Zak Zhigang, Fang, Ren Chai, Li Jingzhu, Lu Jun. Effect of Ti Intermetallic Catalysts on Hydrogen Storage Properties of Magnesium Hydride // J.Phys.Chem. 2013. – **117**(25). – C. 12973-12980*

91. Santos S.F., Ishikawa T.T., Botta W.J., Huot J. MgH2 + FeNb nanocomposites for hydrogen storage // Materials Chemistry and Physics. – 2014). – 147. – p. 557-562.

92. Yu Hao, Bennici Simona, Auroux Aline. Hydrogen storage and release: Kinetic and thermodynamic studies of MgH2 activated by transition metal nanoparticlecs // Int. J. Hydrogen. – Energy 2014. – 39. – p. 11633-11641.

*93. Shimada Motoki, Tamaki, Higuchi Eiji, Inoue Hiroshi. Kinetic analysis for hydrogen absorption and desorption of MgH2 – based composites // J. Materials and Chemical Engineering. – 2014. – **2**(3). – p.p. 64 – 71.*

94. Min Zhu, Yanshan Lu, Liuzhang Ouyang and Hui Wang. Thermodynamic Tuning of Mg-Based Hydrogen Storage Alloys // Materials 2013. – 6. – p. 4654-4674.

*95. Dobrovolsky V.D., Ershova O.G., Khyzhun O.Y., Solonin Y.M.. Influence of exposure to air and mechanical dispersion upon thermal stability and decomposition tem-perature of в-MgH2 phase, a component of composites derived by different methods // J. Current Physical Chemistry. – 2014. – **4**, 1, p. 106 – 114.*

96. Добровольський В.Д., Єршова О.Г., Солонін Ю.М. Дослідження впливу способу отримання та витримки на повітрі MgH_2 на його термічну стійкість та кінетику десорбції з нього водню // Відновлювана енергетика ІВЕ. – 2015. – 1. – С. 14-22.

97. Zhou C., Fang Z.Z., Lu J., Zhang X. Thermodynamic and kinetic destabilization of magnesium hydride using Mg-In solid solution alloys // J. Am.Chem.Soc. – 2013. -135. – p. 10982-10985.

*98. Luo F.P., Wang H., Ouyang L.Z., Zeng M.Q., Liu J.W., Zhu M. Enhanced reversible hydrogen storage properties of a Mg-In-Y ternary solid solution //Int. J. Hydrogen Energy. – 2013. – **38. –** p. 10912-10916.*

99. Ouyang L.Z., Cao Z.J., Wang H., Liu J.W., Sun D.L. Zhang Q.A., Zhu M. Enhanced dehydriding thermodynamics and kinetics in Mg(In)-MgF2 composite directly synthesized by plasma milling // J. Alloys Compd. – 2014. -586. – p. 113-117.

100. Cao Z., Ouyang L., Wu Y., Wang H., Liu J., Fang F., Sun D., Zhang Q., Zhu M.. Dual-tuning effects of In, Al, and Ti on the thermodynamics and kinetics of Mg85In5Al5Ti5 alloy synthesized by plasma milling // Journal of Alloys Comp. – 2015. – 623. – p. 354–358.

*101. ЄршоваО.Г., ДобровольськийВ.Д., ХижунО.Ю., Солонін Ю.М. XPS і TDS дослідження механізму впливу поверхні і легуючої домішки Ti на термічну стійкість і кінетику процесів десорбції водню з гідридної фази MgH2 композитів, отриманих різними способами // Фізика і хімія твердого тіла. – 2011. – **12. –** 4. – С. 1066-1073.*

102. Добровольський В.Д., Єршова О.Г., Солонін Ю.М. Термічна стійкість та кінетика десорбції водню з гідридної фази MgH2 механічного сплаву Mg + 3 % ат. Al + 3% ат. Ni + 7% ат. Ti // J. Mater Sience (в печати).

103. Добровольський В.Д., Єршова О.Г., СолонінЮ.М., Коваль А.Ю. Термічна стабільність та кінетика десорбції водню з гідридної фази MgH2 механічного сплаву Mg +10 %ваг. Al +10 %ваг.Ti // Відновлювана енергетика ІВЕ. – 2015. – 3. – С. 5–12.

104. Єршова О.Г. Дослідження впливу легування бором на десорбцію водню з механічних сплавів системи Mg – Fe – B – H // Доповіді Національної академії наук України. – 2011.- 12. – С. 2361-2368.

*105. Добровольський В.Д., Єршова О.Г., Солонін Ю.М., Хижун О.Ю. Воденьсорбційні властивості і термічна стійкість механічного сплаву, отриманого помелом суміші порошків Mg + 10 % мас. TiH2 + 10 % мас. Fe // Металлофизика и новейшие технологии. – 2013. – **35.** – 4. – С.531 – 544.*

106. Ershova O.G., Dobrovolsky V.D., SoloninY. M., Khyzhun O.Yu, Koval A.Yu. The effect of Al on thermal stability and kinetics of decomposition of MgH2 prepared by mechanochemical reaction at different conditions // Materials Chemistry and Physics. – 2015. – 162. – p. 408–416.

*107. Єршова О.Г., Добровольський В.Д., Солонін Ю.М., Коваль А.Ю. Вплив домішок Al та Fe на термодинамічну стабільність та кінетику десорбції водню з гідридної фази MgH2 механічного сплаву // Фізика і хімія твердого тіла. – 2015. – **16 (**3). – С.*

108. Dobrovolsky V.D., Ershova O.G., Solonin Yu. M., Khyzhun O.Y. Influence of titanium and iron additives to magnesium upon hydrogen-sorption properties, thermal stability and kinetics of hydrogen desorption from MgH2 phase of mechanical alloy // E-MRS 2015 Fall Meeting,September 14 – 18, 2015, Warshava (Poland).

ОПТИМІЗАЦІЯ СКЛАДУ І ТЕХНОЛОГІЇ ВИГОТОВЛЕННЯ ВОДЕНЬСОРБУЮЧИХ КАТОДІВ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ЇХ РОБОТИ В ОБОРОТНИХ ЕЛЕКТРО- ТА ФОТОЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ СИСТЕМАХ

Покращення електрохімічних і циклічних характеристик негативних електродів Ni-МГ акумуляторів часто досягають шляхом оптимизації складу воденьсорбуючих сплавів на основі LaNi5 за допомогою часткового заміщення нікелю такими компонентами як Co, Al і Mn, а La мішметалом (Mm). Роль компонентів-замісників на процеси оборотного електролітичного поглинання водню, циклостойкість і процеси руйнування литих сплавів типу $LaNi_{5-x}M_x$ (M= Co, Al і Mn) було досліджено нами [1] та іншими авторами [2, 3]. Підвищення пластичності сплаву при введенні Co і зменшення зміни параметрів ґратки при формуванні гідриду призводять до зниження швидкості його диспергування, і як наслідок, до підвищення стабільності сплаву при циклуванні [1, 3]. Було також встановлено посилення ефекту позитивного впливу заміщення нікелю на кобальт при додатковому введенні малих кількостей Al, Si, Ti і Zr [4, 5]. Введення алюмінію у $LaNi_5$ практично не зменшує об'ємний ефект при утворенні гідриду [2], однак при його вмісті 0,3–0,5 ат.% сплави є дуже стійкими до диспропорціонування при циклуванні, що пов'язують зі зміною механічних властивостей об'єму і зеренної структури. Це призводить до різкого підвищення стійкості утвореного гідриду і, як наслідок, до зниження саморозряду акумуляторів при їх зберіганні [4, 5]. Добавки мангану в сплави, які часто використовують з метою зниження тиску дисоціації гідридів і покращення кінетичних характеристик, знижують корозійну стійкість сплавів типу AB_5 [2, 3]. Тому, при вивченні причин втрати ємності при оборотному, електролітичному поглинанні водню сплавами складного складу, роль того чи іншого компоненту сплаву необхідно розглядати у комплексі з іншими компонентами сплаву.

Однак не лише оптимизація складу, але й технологія одержання сплавів може впливати на основні робочі характеристики електродів із сплавів типу AB_5 [6–8]. Технологія високотискового газового розпилення сплаву аргоном є перспективним, високотехнологічним методом одержання воденьсорбуючих сплавів, оскільки дозволяє швидко отримувати значні кількості гомогенних за складом порошків із широким за розміром частинок спектром [7, 9].

Серед існуючих в літературі даних по дослідженню ГРП сплавів в основному показано відмінності у водневій ємності та цикловій стійкості від литих аналогів. В декількох роботах показано, що газорозпилені сплави мають дещо нижчу розрядну ємність у порівнянні із литими сплавами, однак і значно вищу циклостійкість, при чому зі зменшенням розміру частинок циклостійкість сплавів зростає, а ємність зменшується [7, 8, 10]. Після проведення коротких гомогенізуючих відпалів газорозпилених порошків ємність їх покращувалась, при чому, різниця між ємностями фракцій порошків практично зникала, а швидкість її падіння при циклуванні в залежності від складу сплаву незначно відрізнялася від отриманої на литому сплаві, либо значно прискорювалася [7, 8, 11]. Lichtenberg та співавтори зазначають, що багатокомпонентні сплави Mm (Ni, Co, Al, Mn, (Fe або Cu)$_5$ із низьким вмістом кобальту (до 4.2 мас.%), одержані методом газорозпилення, у відкритій системі показують циклостійкість на рівні із сплавами, одержаним звичайним литтям (200–300 циклів) [12]. Проте, у закритій системі типу АА при кімнатній температурі циклостійкість газорозпилених сплавів зростала вдвічі у порівнянні із литими аналогами. Безкобальтові сплави типу Mm (Ni, Fe, Al, Cu)$_5$ показали таку ж тенденцію до стійкості при циклуванні, як і сплави з кобальтом. Більше того, безкобальтові сплави у закритій системі показали таку ж кількість циклів, як і сплави з кобальтом (1400 циклів) [12]. Тому, дана технологія є перспективною для одержання сплавів з хорошими робочими характеристиками, а зниження вмісту кобальту значно знижує ціну сплаву.

На основі аналітичного літературного огляду для одержання методом газового розпилення обрано сплави чотирьох складів: $LaNi_{4,5}Al_{0,5}$, $LaNi_{2,5}Co_{2,4}Al_{0,1}$, (Mm+La) $Ni_{3,5}Co_{0,7}Al_{0,35}Mn_{0,4}Zr_{0,05}$ та $MmNi_{4,3}Mn_{0,5}Al_{0,2}$.

Метою роботи було вивчення морфології, кристалічної структури, вмісту кисню, складу поверхні в залежності від розміру частинок порошку газорозпилених сплавів типу AB_5, а також закономірності процесів оборотного поглинання водню електродами з цих порошків в залежності від складу сплаву, розміру фракції порошку і типу струмопровідної добавки. Було досліджено можливість ефективного використання порошків сплавів типу AB_5, одержаних методом газового розпилення в якості матеріалів катодів для оборотного поглинання водню в електро- і фотоелектрохімічних системах.

Порошки газорозпилених сплавів було одержано на установці газового розпилення "УРЖМВ-3" (УкрНДІспецсталь). Параметри процесу та відсотковий розподіл, отриманих ГРП сплавів за розміром приведено нами у

роботі [5]. Газорозпилені порошки всіх досліджених сплавів виявили однаковий розподіл частинок, з максимумом за кількістю у фракції 160–316 мкм (рис. 1), тому основну частину досліджень було виконано з використанням газорозпилених порошків саме цієї фракції.

При виконанні досліджень використано рентгенофазовий аналіз (РФА), скануючу електронну мікроскопію (СЕМ), рентгенівську фотоелектронну спектроскопію (РФС), електрохімічну імпедансну спектроскопію (ЕІС) та кілька електрохімічних методів дослідження, описаних нами раніше [9].

За даними РФА усі досліджені зразки досліджених ГРП сплавів є однофазними та мають структуру типу $CaCu_5$, просторова група (191) P6/mmm. Параметри ґратки для досліджених ГРП сплавів дрібної фракції (≤50 мкм) відрізняються від середньої фракції (160–316 мкм) у межах похибки. Закономірності зміни параметрів елементарної комірки ГРП сплавів при частковому заміщенні La і Ni іншими елементами (Al, Co, Mn) аналогічні тим, що спостерігаються на литих сплавах [9].

Згідно результатів хімічного аналізу газорозпилені порошки всіх досліджених сплавів з розміром ≤50 мкм містять до 0,2 мас. % кисню, більші частинки порошків місять не більше 0,1 мас. % кисню [10].

Результати СЕМ свідчать про те, що частинки порошків сплавів $LaNi_{4,5}Al_{0,5}$ та $MmNi_{4,3}Mn_{0,5}Al_{0,2}$ мають сферичну форму і пористу, з мікротріщинами поверхню. З іншого боку, порошки сплавів $LaNi_{2,5}Co_{2,4}Al_{0,1}$ та $(La+Mm)Ni_{3,5}Co_{0,7}Al_{0,35}Mn_{0,4}Zr_{0,05}$ мають, переважно, неправильну форму та пористу, губкоподібну структуру поверхні. Сферична форма частинок характерна для сплавів з високим поверхневим натягом. Очевидно, додавання кобальту призводить до зниження поверхневого натягу розплаву і, як наслідок, до зміни форми частинок при диспергуванні [5, 9].

Методом РФС встановлено, що при розпиленні на поверхні частинок формуються кисень- та вуглецьвмісні плівки, структура, товщина і суцільність яких визначається не лише складом, але й швидкістю їх формування, тобто розміром порошків сплаву. На дрібних частинках всіх сплавів утворюються більш товсті поверхневі плівки, з вищим вмістом кисню, вуглецю та технічних домішок – Mg і Ca, які на поверхні частинок перебувають у вигляді карбонатів, а у об'ємі порошку у вигляді оксидів.

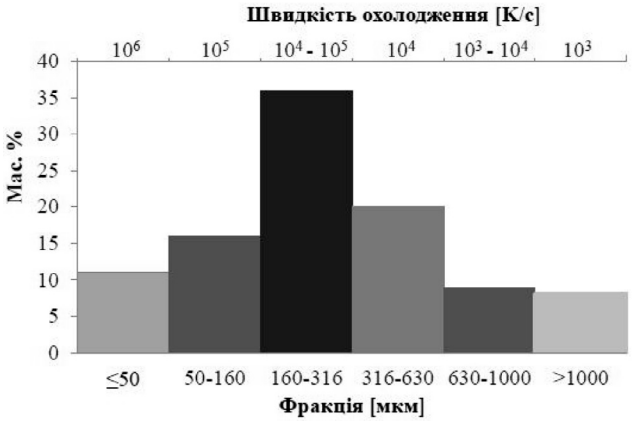


Рис. 1. Розподіл частинок порошків ГРП сплавів по фракціях [5] із зазначеними швидкостями охолодження

Електрохімічні характеристики електродів із ГРП сплавів досліджували в стандартній скляній трьохелектродній комірці з нікелевим протиелектродом і ртутно-оксидним (Hg/HgO) електродом порівняння у 30% розчині КОН (електроди містили 75 мас.% мідного порошку в якості струмопровідної добавки, технологія виготовлення описана в [9, 10]).

Поведінка воденьсорбуючих сплавів при рівноважному заряді/розряді є однією із важливих практичних характеристик, оскільки саме з рівноважних кривих можна визначити границю стійкості гідриду, максимальну реальну ємність сплаву та визначити характер розподілу водню в матеріалі при гідруванні. Одержані на активованих електродах електрохімічні рівноважні криві розряду були перераховані у координати тиск-склад (методику описано у [9]). На рис. 2 представлено розраховані рівноважні криві у координатах тиск-склад для електродів зі сплаву $LaNi_{4,5}Al_{0,5}$ та $LaNi_{2,5}Co_{2,4}Al_{0,1}$ разом із густинами станів водню у сплаві [9].

На прикладі двох досліджених сплавів видно, що у випадку ГРП сплаву $LaNi_{4,5}Al_{0,5}$ обох фракцій спостерігається нахилене в широкій області тисків плато з двома видимими перегинами (рис. 2), в той час як для литого аналогу спостерігається пологе широке плато. У випадку сплаву $LaNi_{2,5}Co_{2,4}Al_{0,1}$, як литий, так і ГРП сплав середньої фракції показують ідентичне, дещо нахилене плато десорбції (розряду) (рис. 2).

В межах стійкості гідриду 1 моль сплаву $LaNi_{4,5}Al_{0,5}$ може поглинати атомів водню: литий – 5,1 ат.Н/моль, а ГР порошки в залежності від розміру: 4,5 ат.Н/моль середня фракція і 4,0 ат.Н/моль – дрібна фракція. Литий і ГР порошок (середня фракція) сплаву $LaNi_{2,5}Co_{2,4}Al_{0,1}$ в аналогічних умовах поглинають 4,2 ат.Н/моль, а дрібний ГР порошок на 30 % менше (~ 3 ат. Н/моль).

Плато електродів із ГРП сплаву $LaNi_{4,5}Al_{0,5}$ характеризується двома піками густини стану водню в сплаві, тобто двома видимими нахилами на плато (рис. 2). Оскільки, за

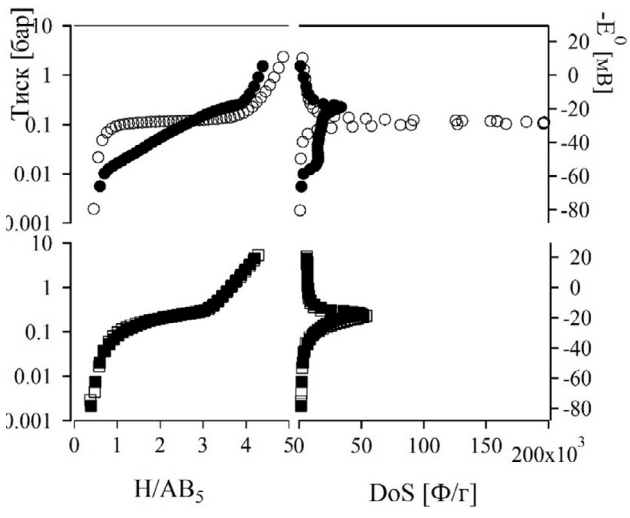


Рис. 2. Рівноважні криві десорбції для електродів із ГРП сплавів з відповідними густинами станів водню в гідриді (заповнені значки – ГРП сплави, незаповнені – литі сплави): ● *– LaNi4.5Al0.5,* ■ *– LaNi2.5Co2.4Al0.1*

результатами РФА було встановлено, що сплав $LaNi_{4,5}Al_{0,5}$ однофазний, а при гідруванні утворюється лише один в-гідрид [9], можна припустити, що це пов'язано з особливостями структури частинок газорозпилених порошків, які одержують при високих швидкостях охолодження, а саме з мікронегомогенністю, виявленою при дифрактометричному аналізі ГРП сплаву $LaNi_{4,5}Al_{0,5}$. Така мікронегомогенність може спричиняти появу додаткових міжвузль, які може займати водень у сплаві при гідруванні. Таким чином, електрохімічний метод дозволив виявити тонкості процесу поглинання водню газорозпиленим сплавом $LaNi_{4,5}Al_{0,5}$ при заряді/розряді, які неможливо виявити при використанні фізичних методів.

Досліджено електрохімічну поведінку електродів із газорозпилених порошків сплавів при оборотному електролітичному поглинанні водню (активація, кінетика, механізм процесів заряду і розряду), воденьсорбційну ємність, глибокий розряд і циклостійкість в залежності від складу сплаву для двох фракцій порошків: дрібної (≤ 50 мкм) і середньої (160–316 мкм). Порівняння кінетичних і воденьсорбційних характеристик [9, 10, 11] електродів із чотирьох ГРП сплавів з різним розміром частинок представлено в таблиці 1.

Встановлено, що зі зростанням розміру частинок ГРП сплавів, незалежно від їх складу, активаційні, кінетичні і воденьсорбційні характеристики покращуються, але ступінь розмірної залежності характеристик значною мірою залежить від складу сплаву (табл. 1).

Електроди, виготовлені з газорозпилених порошків обох фракцій кобальтвмісних сплавів ($LaNi_{2,5}Co_{2,4}Al_{0,1}$ і $(La+Mm)Ni_{3,5}Co_{0,7}Al_{0,35}Mn^{0,4}Zr_{0,05}$) важче активуються і мають нижче значення розрядної ємності у порівнянні з електродами зі сплавами $LaNi_{4,5}Al_{0,5}$ та $MmNi_{4,3}Al_{0,2}Mn_{0,5}$ (табл, 1, [11]).

В максимальній мірі різниця в електрохімічній поведінці порошків двох типів сплавів (з кобальтом та без кобальту) проявляється при проведенні глибокого розряду [9]. Однією із вимог до воденьсорбуючого сплаву при використанні у Ni-МГ акумуляторі є його здатність до розряду високими струмами. Аналіз цієї характеристики проводився саме при глибокому розряді електродів з ГРП сплавів і представлений на прикладі $LaNi_{4,5}Al_{0,5}$ та $LaNi_{2,5}Co2{,}4Al_{0,1}$ (рис. 3). Встановлено, що як ГРП, так і литі сплави, які містять кобальт, не здатні до високошвидкісного розряду (ВШР). При поступовому зменшенні густини струму розряду розрядна ємність для електродів зі сплаву $LaNi_{2,5}Co_{2,4}A_{l0,1}$ зростає, однак різниця в ємності між середньою та дрібною фракціями залишається суттєвою.

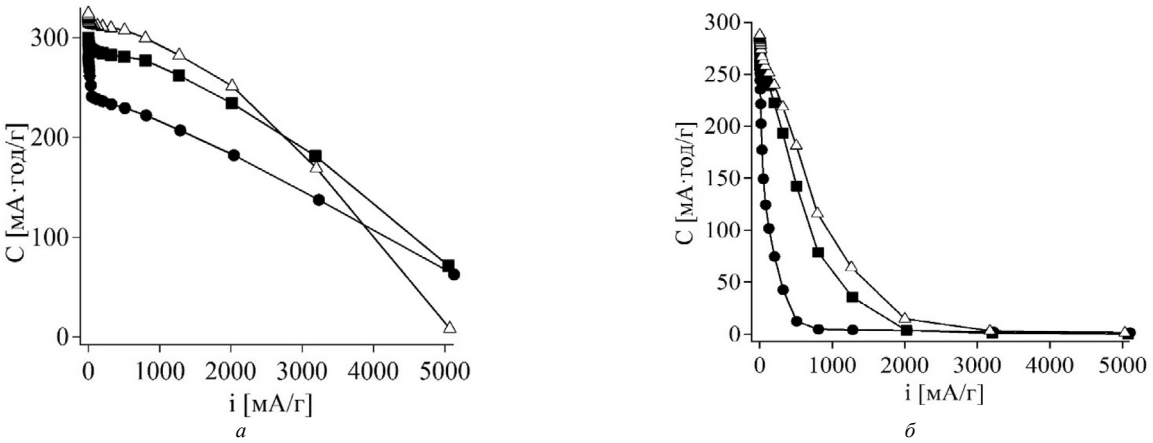
Електроди, виготовлені з порошків сплаву $LaNi_{2,5}Co_{2,4}Al_{0,1}$ не розряджаються при густині струму ≥2000 мА/г, а електроди з порошків сплаву $LaNi_{4,5}Al_{0,5}$ у таких же умовах віддають біля 78 % від максимальної ємності.

Таким чином, всі електроди із ГРП сплаву $LaNi_{4,5}Al_{0,5}$ виявляють здатність до розряду високими струмами, але зі збільшенням розміру частинок процес є більш ефективним. Варто відзначити, що при оптимальному підборі густини струму розряду електроди зі сплаву $LaNi_{4,5}Al_{0,5}$ дрібної фракції теж можуть ефективно і швидко розряджатись, на відміну від електродів із ГРП сплаву

Таблиця 1.

Порівняльні характеристики досліджених ГРП сплавів

Склад сплаву	Фракція, мкм	Форма ГРП	$C_{макс.}$, мА·год/г	N до 0.5 $C_{макс.}$	Кінетика			
					$N_{акт}$	ВШР	$R_{тз}$ Ом·г	i_0 мА/г
$LaNi_{4.5}Al_{0.5}$	≤50	сфер.	282	145	25	+	0.0252	228
	160-316		320	135	2	+	0.0292	283
$LaNi_{2.5}Co_{2.4}Al_{0.1}$	≤50	неправ.	264	>400	30	–	0.724	26.3
	160-316		275	>450	15	–	0.1944	127
$(La+Mm)Ni_{3.5}Co_{0.7}Al_{0.35}Mn_{0.4}Zr_{0.05}$	≤50	неправ.	212	>255	12	–	0.6935	31.7
	160-316		213	400	8	–	0.2689	62
$MmNi_{4.3}Al_{0.2}Mn_{0.5}$	160-316	сфер.	271	185	5	+	0.0418	245



а *б*

Рис. 3. Глибокий розряд електродів зі сплавів $LaNi_{4,5}Al_{0,5}$ (а) та $LaNi_{2,5}Co_{2,4}Al_{0,1}$ (б):
● – дрібна фракція, ■ – середня фракція, Δ – литий сплав

$LaNi_{2,5}Co_{2,4}Al_{0,1}$. Таку відмінність у кінетичних характеристиках для сплавів із різним хімічним складом можна пояснити за допомогою методу електрохімічної імпедансної спектроскопії.

Кінетика протікання електродних процесів значною мірою лімітується різноманітними опорами: опором електроліту і контактів у меншій мірі, та опором переносу заряду, тобто електродних реакцій, більшою мірою. Методом ЕІС [9, 10] було досліджено, як саме кожен тип опору впливає на кінетику електродних реакцій, і вплив якого з опорів лімітує основні процеси в залежності від використаної фракції та хімічного складу сплаву. Одержані за допомогою ЕІС спектри, або ж годографи, для електродів із ГРП сплавів $LaNi_{4,5}Al_{0,5}$ (а) та $LaNi_{2,5}Co_{2,4}Al_{0,1}$ (б) представлено на рисунку 4.

Опір реакції переносу заряду ($R_{пз}$) і загальний опір електродів (R), за даними електрохімічної імпедансної спектроскопії, зростає в ряду досліджених сплавів у послідовності:

$$LaNi_{4,5}Al_{0,5} < MmNi_{4,3}Mn_{0,5}Al_{0,2} < <La+Mm)Ni_{3,5}Co_{0,7}Al_{0,35}Mn_{0,4}Zr_{0,05} \quad LaNi_{2,5}Co_{2,4}Al_{0,1}.$$

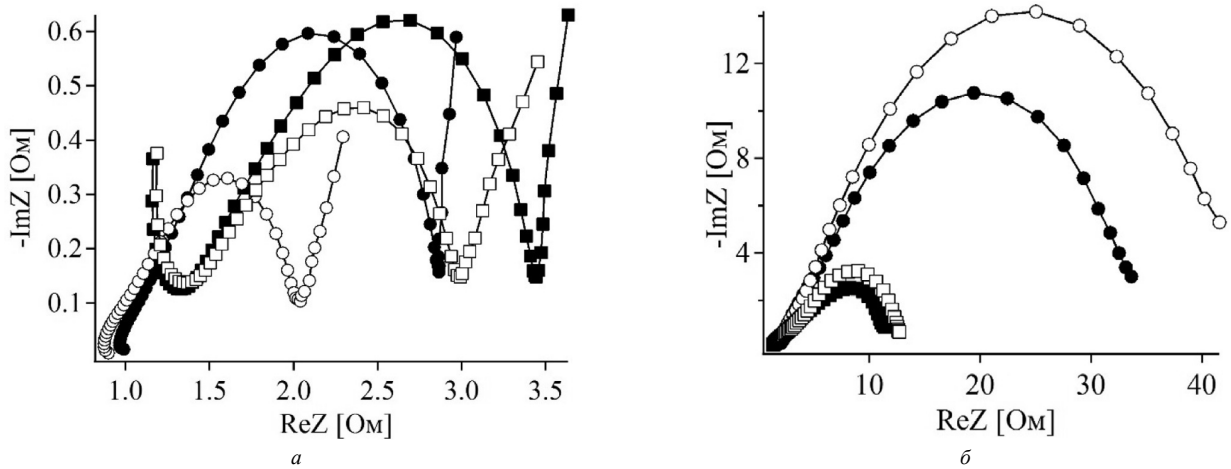
Електроди із ГРП сплавів з кобальтом ($LaNi_{2,5}Co_{2,4}Al_{0,1}$ і $(La+Mm)Ni_{3,5}Co_{0,7}Al_{0,35}Mn_{0,4}Zr_{0,05}$) середньої фракції показують опори R і Rпз значно нижчі, ніж електроди з дрібної фракції порошків сплавів. В той же час, опір електродів зі сплаву $LaNi_{4,5}Al_{0,5}$ практично не залежать від розміру частинок ГРП сплаву, з якого їх було виготовлено.

Високий опір реакції переносу заряду, очевидно, є причиною нездатності електродів із сплавів, які містять Co, до високошвидкісного розряду. Встановлено, що електроди з дрібних порошків сплавів, які містять Co, показують опір переносу заряду у 8–10, а для електродів з порошків середньої фракції в 3,5–4,0 рази вищий, ніж електроди з порошків $LaNi_{4,5}Al_{0,5}$ і $MmNi_{4,3}Mn_{0,5}Al_{0,2}$ сплавів. Частка опору переносу заряду в загальному опорі для таких сплавів з Co складає 80–90%, в той час як для електродів зі сплавів, які не містять Co, біля 53% і вона майже не залежить від розміру частинок ГРП сплаву (рис. 4).

Одержані результати свідчать про те, що в залежності від хімічного складу сплаву змінюється механізм протікання електродної реакції, а саме, для електродів зі сплавів, які містять Co, кінетика перебігу поверхневої реакції буде лімітувати швидкість загального процесу. Це прямо корелює зі значеннями струмів обміну (i^0) в залежності від розміру частинок для різних за хімічним складом сплавів: слабка залежність для сплавів $LaNi_{4,5}A_{10,5}$ і $MmNi_{4,3}Mn_{0,5}Al_{0,2}$ і суттєва залежність для сплавів $LaNi_{2,5}Co_{2,4}Al_{0,1}$ та $(La+Mm)Ni_{3,5}Co_{0,7}Al_{0,35}Mn_{0,4}Zr_{0,05}$ (табл. 1).

Різниця в електрохімічній поведінці досліджених ГРП сплавів при оборотному електролітичному поглинанні водню, може буте пов'язана з різним станом поверхні частинок сплаву, особливо дрібних, що підтверджено даними РФС і скануючої електронної мікроскопії (СЕМ). РФС дослідження поверхні показало, що на дрібних порошках сплавів утворюються більш суцільні і щільні плівки з вищим вмістом кисню (вдвічі більше, ніж на великих фракціях) і вуглецю. Швидке досягнення електродами із ГРП сплаву $LaNi_{4,5}A_{0,5}$ дрібної фракції кінетичних та ємнісних показників, характерних для електродів із порошків середньої фракції сплаву свідчить про нестійкість і не суцільність поверхневих плівок при оборотному циклуванні.

Таким чином, електрохімічні дослідження сплавів показали, що ємність електродів при оборотному поглинанні водню дуже залежить від розміру частинок порошку сплаву. Максимальна розрядна ємність ($C_{макс.}$) електродів з ГРП сплавів з розмірами ≥ 160 мкм (густина струму заряду/розряду 75 мА/г) знижувалася у наступній послідовності: $LaNi_{4,5}Al_{0,5}$ (320 мА×год/г) > $>MmNi_{4,3}Al_{0,2}Mn_{0,5}$ (271 мА×год/г) $LaNi_{2,5}Co_{2,4}Al_{0,1}$ (275 мА×год/г) > $(La+Mm)Ni_{3,5}Co_{0,7}Al_{0,35}Mn_{0,4}$ (213 мА×год/г). Для електродів, виготовлених з дрібної фракції порошків (≤50 мкм) одержана наступна послідовність розрядної ємності після активації: $LaNi_{4,5}Al_{0,5}$ (250 мА×год/г) > $LaNi_{2,5}Co_{2,4}Al_{0,1}$ (150 мА×год/г) > $(La+Mm)Ni_{3,5}Co_{0,7}Al_{0,35}Mn_{0,4}Zr_{0,05}$ (130 мА×год/г). В умовах глибокого розряду сплави показують вищі значення розрядної ємності, особливо електроди з дрібних порошків. Для сплаву $LaNi_{4,5}Al_{0,5}$ значення ємності при глибокому розряді вище на 10% (282 мА×год/г) від ємності при звичайних умовах розряду (при густині



а *б*

Рис. 4. Годографи імпедансу для ГРП сплавів $LaNi_{4,5}Al_{0,5}$ (а) та $LaNi_{2,5}Co_{2,4}Al_{0,1}$ (б): ● – дрібна фракція при 100% заряду, ○ – дрібна фракція при 50% розряду, ■ – середня фракція при 100% заряду, □ – середня фракція при 50% розряду

струму 75 мА/г), в той час як для сплаву $LaNi_{2,5}Co_{2,4}Al_{0,1}$ – на 35% (264 мА×год/г). Тобто, при оптимальному підборі густини струму розряду електрод з ГРП дрібної фракції сплаву з Со можна використовувати в якості негативного електроду у Ni-МГ акумуляторах.

Відмінності у основних електрохімічних характеристиках електродів із середньої фракції сплаву з електродами, виготовленими із дрібної фракції, можна пояснити різною швидкістю охолодження при одержані порошків шляхом газорозпилення (на 1–2 порядки), що може спричинити мікроструктурні відмінності. Однак, дрібна фракція ГРП сплаву всеодно має високі воденьсорбційні та електрохімічні характеристики та може бути рекомендованою для виготовлення металогідридних електродів.

Стійкість гідридного електроду при електрохімічному циклуванні значною мірою визначається стабільністю до диспергування і антикорозійною природою самого воденьсорбуючого сплаву і стабільністю захисних плівок на частинках гідриду. Ми дослідили циклостійкість і механізм руйнування електродів, виготовлених із ГРП сплавів чотирьох складів при оборотному електрохімічному поглинанні водню [11, 12].

Як видно із рис. 5 електроди зі сплавів $LaNi_{4,5}Al_{0,5}$ і $MmNi_{4,3}Al_{0,2}Mn_{0,5}$ показують дуже схожі криві циклостійкості. Електроди досягають максимальної розрядної ємності уже після 3 циклів (рис. 5а). Однак, розрядна ємність для електродів із цих двох сплавів знижується до 50% після 135 та 180 циклів, відповідно (рис. 5б). Електроди, виготовлені зі сплавів $LaNi_{2,5}Co_{2,4}Al_{0,1}$ та $(La+Mm)Ni_{3,5}Co_{0,7}Al_{0,35}Mn_{0,4}Zr_{0,05}$ досягають максимальної розрядної ємності після 10–15 циклів (рис. 5а), яка зменшується дуже повільно в наступних 100 циклах (рис. 5б). Ці сплави показують більше, ніж 50% від своєї максимальної ємності протягом 400 циклів заряду/розряду. Кількість циклів до втрати електродами 50% від величини Смакс збільшується в наступній послідовності:

$LaNi_{4,5}Al_{0,5} < MmNi_{4,3}Al_{0,2}Mn_{0,5} < (La+Mm)Ni_{3,5}Co_{0,7}Al_{0,35}Mn_{0,4}Zr_{0,05} < LaNi_{2,5}Co_{2,4}Al_{0,1}$ (табл. 1, рис. 5б, [11, 12]).

Практично для всіх електродів зі сплавів після досягнення значення $C_{макс}$ спостерігається лінійне зменшення ємності, як фунції від числа циклів заряду/розяду (n). Аналіз індивідуальних залежностей C-n показав, що чим крутіший нахил залежності, тим нижча циклостійкість (n) сплаву. Втрати електрохімічної розрядної ємності прямо пропорційні втратам сплаву (Δg) при окисленні в процесі циклування (табл. 2, [12]) і розраховуються за формулою (1):

Формула (1)

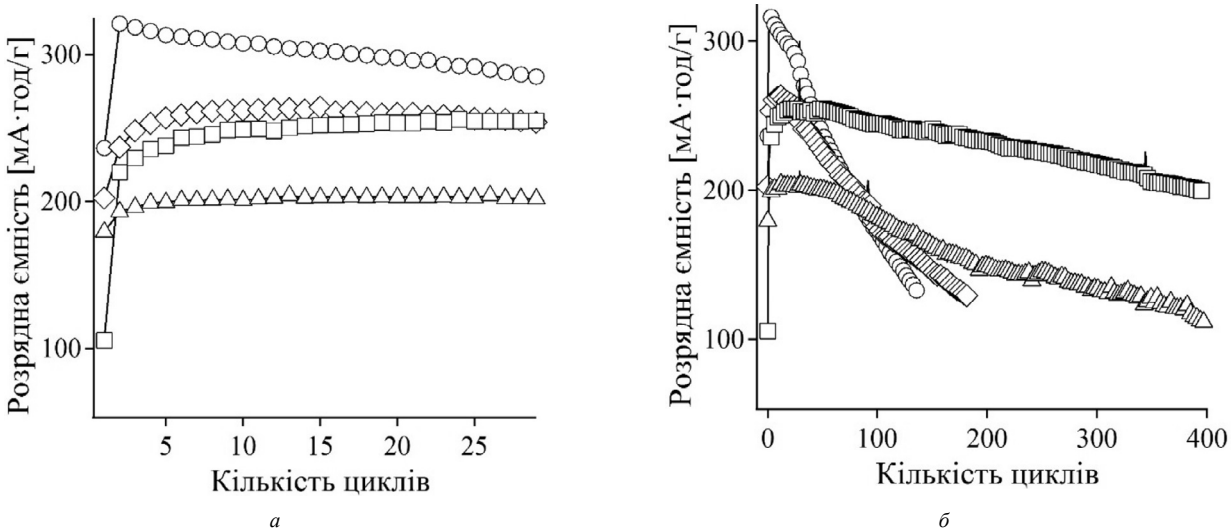
Відмінності у поведінці досліджуваних електродів при активації і, особливо, при циклуванні, найімовірніше, пов'язані не з об'ємними ефектами при фазовому перетворенні сплаву в гідрид (табл. 2), а з відмінностями у електрохімічній поведінки елементів, що входять до складу досліджуваних сплавів при заряді і розряді в розчині 30% КОН [11].

За допомогою методів СЕМ, рентгенівського мікроаналізу (табл. 3), індуктивно-спареної плазмової оптично-емісійної спектроскопії електроліту було виявлено селективне розчинення алюмінію із ГРП сплавів, особливо у випадку $LaNi_{4,5}Al_{0,5}$ та $MmNi_{4,3}Al_{0,2}Mn_{0,5}$, що призводить до значної зміни площі і каталітичної активності поверхні [11]. Обидва фактори призводять до прискорення активації і, особливо, до покращення здатності до високошвидкісного розряду електродів із цих двох сплавів. З іншого боку, це може бути причиною зниження циклічної стійкості електродів із них внаслідок корозії. Показано, що

Таблиця 2.

Фізичні, електрохімічні та корозійні характеристики ГРП сплавів (фр.160–316 мкм)

Сплав	$C_{макс.}$, мА×год/г	ΔV/V, %	Δg, %
$LaNi_{4.5}Al_{0.5}$	320	19,89	0,390
$LaNi_{2.5}Co_{2.4}Al_{0.1}$	275	19,88	0,060
$(La+Mm)Ni_{3.5}Co_{0.7}Al_{0.35}Mn_{0.4}Zr_{0.05}$	213	17,18	0,125
$MmNi_{4.3}Al_{0.2}Mn_{0.5}$	271	21,63	0,210



а *б*

Рис. 5. Активаційні криві (а) та криві циклостійкості (б), одержані для електродів із досліджених ГРП сплавів (густина струму заряду та розряду 75 мА/г):
○ – $LaNi_{4,5}Al_{0,5}$; □ – $LaNi_{2,5}Co_{2,4}Al_{0,1}$; Δ – $(La+Mm)Ni_{3,5}Co_{0,7}Al_{0,35}Mn_{0,4}Zr_{0,05}$; ◇ – $MmNi_{4,3}Al_{0,2}Mn_{0,5}$

кобальт і манган при циклуванні розчиняються у меншій мірі, ніж алюміній. Швидкість переходу Al і Mn в електроліт зменшується при наявності в сплаві Co (табл. 3).

На основі проведених досліджень було встановлено механізм деградації електродів із ГРП сплавів в залежності від хімічного складу, який полягає у механічно-корозійному руйнуванні частинок сплаву при гідруванні, причому у випадку кобальтових сплавів переважає механічне руйнування за рахунок об'ємного ефекту при гідруванні, а для сплавів без Co переважає корозійне руйнування, за рахунок селективного розчинення компонентів сплаву, головним чином Al [11].

Результати дослідження циклічної стабільності всіх досліджених сплавів свідчать про те, що ГРП сплавів середньої фракції, в основному показують вищу циклостійкість, ніж їх литі аналоги [9]. Крім того, досліджені ГРП сплавів $(La+Mm)Ni_{3,5}Co_{0,7}Al_{0,35}Mn_{0,4}Zr_{0,05}$ та $MmNi_{4,3}Al_{0,2}Mn_{0,5}$ показують кращі воденьсорбційні та електрохімічні характеристики, ніж їх аналоги в існуючій літературі [3, 4].

При виготовленні електродів для роботи у Ni-МГ акумуляторах важливою вимогою є збільшення вмісту в електроді активного воденьсорбуючого сплаву шляхом використання легких струмопровідних добавок з високою питомою поверхнею та хорошою електропровідністю, таких як вуглецеві наноматеріали (наносажі, нанотрубки та їх композиції).

Створено композитні воденьсорбуючі катоди, виготовлені з порошків ГРП сплаву $MmNi_{4,3}Mn_{0,5}Al_{0,2}$, з використанням в якості струмопровідних добавок вуглецевих композицій нанотрубок (НТР, MER Corporation), вміст яких був постійним і становив 1 мас.%, і наносажі (НСЖ марки Pure Black-205), який змінювався з 1 мас.% до 7 мас.%. Показано, що технологія виготовлення електроду, а саме вибір струмопровідної добавки, практично не впливає на активацію електроду із ГРП сплавів та його кінетику, однак більшою мірою впливає на розрядну ємність електроду, яка при використанні нанокомпозиту дещо знижується (табл. 4). Електроди з мідною струмопровідною матрицею показують найвищу розрядну ємність на грам сплаву (270 мА×год/г). Відсутність в електроді струмопровідного компоненту призводить до різкого зменшення розрядної ємності до 155 мА×год/г. Одержані дані свідчать про те, що збільшення вмісту НСЖ в електроді призводить до зменшення розрядної ємності. Оптимальні результати було одержано при введенні в електрод композиту: 1 мас.% НТР + 1 мас.% НСЖ (табл. 4).

За даними ЕІС було встановлено, що як загальний опір, так і опір переносу заряду для електродів з ГР порошків сплавів $MmNi_{4,3}Al_{0,2}Mn_{0,5}$ [13] і $LaNi_{2,5}Co_{2,4}Al0_{,1}$ [14] з нанокомпозитом (1 мас.% НТр + 7 мас.% НСж) є вищим, ніж для електродів з міддю. Це погіршує початкову активацію електродів з нанокомпозитом, кінетику їх розряду високими струмами та особливо розрядну ємність, яка знижується на ~100 мА·год/г. Не зважаючи на нижчу кінетику розряду високими струмами та розрядну ємність електродів із нанокомпозитом для обох досліджених сплавів, дану струмопровідну добавку можна рекомендувати для виготовлення катодів із ГРП сплавів $LaNi_{2,5}Co_{2,4}Al_{0,1}$ і $MmNi_{4,3}Al_{0,2}Mn_{0,5}$ для акумулювання водню, оскільки вміст активного сплаву у електроді при її використанні становить 89 мас.%, а з міддю всього 25 мас.% [13, 14]. Встановлено, що склад і технологія виготовлення електроду значно більше впливають на його робочі характеристики, ніж технологія одержання воденьсорбуючого сплаву.

Можливість використання ГРП сплавів у нікель-металогідридних акумуляторах було досліджено на прикладі сплаву $LaNi_{2,5}Co_{2,4}Al_{0,1}$ (фр,160–316 мкм), На основі попередніх розробок відділу № 58 було виготовлено експериментальні зразки дискових акумуляторів типорозміру 11,6×5,4 мм.

Як видно (рис.6а), Ni-МГ елемент показує розрядну ємність ~ 50 мА·год. Дане значення ємності, а також питомі ємнісні характеристики (з урахуванням маси та

Таблиця 3.

Інтенсивність елементів у спектрах, отриманих на частинках сплавів до і після циклування електродів

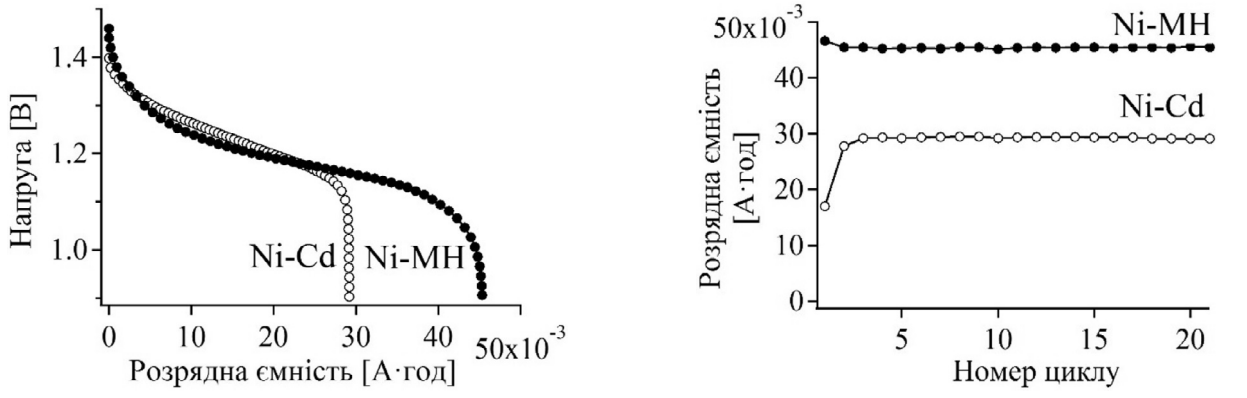
Сплав	Стан	Інтенсивність елементу в спектрі				
		La	Ni	Al	Co	Mn
$LaNi_{4.5}Al_{0.5}$	До	424	9340	412	–	–
	Після	224	6125	159	–	–
$LaNi_{2.5}Co_{2.4}Al_{0.1}$	До	461	5812	134	4925	–
	Після	321	4116	70	2618	–
$(La+Mm)Ni_{3.5}Co_{0.7}\ Al_{0.35}Mn_{0.4}Zr_{0.05}$	До	146	8608	416	1601	401
	Після	112	6928	149	1096	328
$MmNi_{4.3}Al_{0.2}Mn_{0.5}$	До	264	10769	337	–	389
	Після	265	6645	53	–	45

Таблиця 4.

Порівняльні характеристики електродів, виготовлених зі сплаву $MmNi_{4,3}Mn_{0,5}A_{l0,2}$

№ п/п	Склад електроду	β, В*	Струм обміну, мА/см^2	Максимальна ємність, мА×год/г	
1	$MmNi_{4.3}Mn_{0.5}Al_{0.2}$ + 75% $Cu_{пор}$	0.10	0.45	269**	67.25***
2	$MmNi_{4.3}Mn_{0.5}Al_{0.2}$ + 5% ПТФЕ	0.13	0.62	155	147.6
3	Сплав + 1% НТр + 1% НСЖ + 3% ПТФЕ	0.11	1.12	240	230.8
4	Сплав + 1% НТР + 3% НСЖ + 3% ПТФЕ	0.10	0.60	232	218.9
6	Сплав + 1% НТР + 7% НСЖ + 3% ПТФЕ	0.12	0.58	163	148.2

* – коефіцієнт Тафеля; ** – ємність на грам сплаву; *** – ємність на грам електроду



а *б*

Рис. 6. Розрядні криві (а) та залежність розрядної ємності від номеру циклу (б) для Ni-МГ акумулятора із ГРП сплаву $LaNi_{2,5}Co_{2,4}Al_{0,1}$ та нікель-кадмієвого аккумулятора

об'єму всього елементу) є вищими за значення розрядної ємності нікель-кадмієвого акумулятора Д003 (Росія) (~ 30 мА·год). Протягом перших циклів робота нікель-металогідридного акумулятора є стабільною і незмінною (рис. 6, б).

На прикладі ГРП сплаву $LaNi_{2,5}Co_{2,4}Al_{0,1}$ було досліджено характеристики його роботи як матеріалу негативного воденьсорбуючого електроду фотоелектрохімічної (ФЕХ) комірки, розробленої та виготовленої в Інституті проблем матеріалознавства спільно з Інститутом загальної та неорганічної хімії НАН України [15].

Фотоаноди було виготовлено з використанням різних технологій: напиленням, хімічним і електрохімічним нанесенням плівок CdSe на титанову основу. Після нанесення фоточутливої плівки поверхню анодів піддавали термообробці і модифікуванню [15].

Катоди для досліджень у ФЕХ комірці готували шляхом намазування активної маси електроду на металевий каркас із пінонікелю товщиною 2–2,5 мм Активну масу електроду готували із ГРП сплаву $LaNi_{2,5}Co_{2,4}Al_{0,1}$ (фр.160-316 мкм) з додаванням 5% НСЖ та 3 мас.% емульсії ПТФЕ. Потім одержану масу на каркасі сушили і пресували електроди [15].

Встановлено, що завдяки високим кінетичним характеристикам матеріалів катодів їх заряд при струмах ≤5 мА/см^2 протікає в області потенціалів на 25–30 мВ негативніше, ніж рівноважний потенціал утворення гідриду (ЕМ/МГ) сплаву. В таких умовах 95–97% струму, що генерується на аноді, витрачається на накопичення водню катодом. Ефективність перетворення сонячного світла в хімічну енергію водню є найвищою (~4 %) при використанні як аноду полікристалічних плівок CdSe, одержаних методом хімічного осадження.

Висновки

Показано, що активація, кінетика реакцій та воденьсорбційні властивості ГРП сплавів на основі $LaNi_5$ покращуються зі збільшенням розміру частинок, що пов'язано зі зниженням опору переносу заряду, а для сплавів що містять кобальт також зі зміною механізму електродної реакції з кінетично-дифузійного на кінетичний. Також встановлено, що ГРП сплавів, які не містять кобальт ($LaNi_{4,5}Al_{0,5}$ та $MmNi_{4,3}Al_{0,2}Mn_{0,5}$) здатні до розряду високими струмами (4–17С) на відміну від кобальтвмісних сплавів, які в свою чергу демонструють найвищу циклову стійкість, не нижче 450 циклів.

Показано, що відсутність горизонтального плато та існування двох перегинів на РСТ кривих абсорбції/десорбції водню ГРП сплавом $LaNi_{4,5}Al_{0,5}$, на відміну від литого аналогу, пов'язана з його мікронегомогенністю, яка проявляється у варіації параметрів ґратки, що пов'язана із нерівномірним розподілом алюмінію. Така мікронегомогенність спричиняє появу двох типів міжвузль в кристалічній структурі сплаву з різною енергією водень-метал, що підтверджено характером розподілу густини станів водню у гідриді.

Запропоновано механізм деградації сплавів на основі $LaNi_5$ при багатоцикловій взаємодії із воднем в лужному електроліті, який полягає у механічно-корозійному руйнуванні частинок сплаву при гідруванні, причому у випадку кобальтових сплавів переважає механічний аспект (руйнування за рахунок об'ємного ефекту), а для інших сплавів – корозійний, який полягає у селективному розчиненні певних складових сплаву, головним чином Al.

Одержані результати показали, що ГРП кобальтвмісного сплаву $LaNi_{2,5}Co_{2,4}Al_{0,1}$ без додаткової обробки можна використовувати як активну складову електродів Ni-МГ акумуляторів та катодів ФЕХ комірок для отримання та накопичення водню під дією сонячного світла. В той же час, сплави $LaNi_{4,5}Al_{0,5}$ та $MmNi_{4,3}Al_{0,2}Mn_{0,5}$ можна рекомендувати для використання у хімічних джерелах струму, здатних працювати при високих струмах розряду.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Shcherbakova L.G., Solonin Yu.M., Severyanina E.M. Influence of metal–substitute type and technology of manufacturing on electrochemical and absorptive characteristics of LaNi5 based alloys. // Proc Int Conf Hydr Mater Sci (ICHMS–2007) Sudak, Crimea, Ukraine. – 2007. – P. 62-63.

2. Sakai T., Oguro K., Miiyamura H. et all. Some factors affecting the cycle life of LaNi5-based alloys electrodes of hydrogen batteries. // Less-Common Metals.-1990. – v.161, N2. – P.193 -202.

3. Adzic G.D., Johnson J.R., Mukerjee S., McBreen J, Reilly J.J. Function of cobalt in AB5Hx electrodes. //J.of Alloys Comp. -1997.-v.253-254. – P.579-582.

4. Yuexiang Huang, Hui Ye, Hon Zhang. Effects of particle size and heat treatment on the electrode performance of a low-cobalt

atomized AB_5-type hydrogen storage alloy. //J. Alloys Comp. – 2002. – v. 330–332. – P.831–834

5. Solonin YuM, Savin VV, Solonin SM, Skorokhod VV, Bratanich TI. Gas atomized powders of hydride-forming alloys and their application in rechargeable batteries.// J. Alloys Comp. – 1997. – v. 253–254.- P. 594–597.

6. Anderson M. L. Gas atomization of metal hydrides for Ni-MH battery applications / M. L. Anderson, I. E. Anderson // J. Alloys Compd. – 2000. – Vol. 313. – P. 47-52.

7. Yanagimoto K. Effects of surface modification on surface structure and electrochemical properties of $Mm(Ni,Co,Mn,Al)_{3.0}$ alloy powder / K. Yanagimoto, K. Majima, S. Sunada et al. // J. Alloys Compd. – 2004. – Vol. 377, № 1-2. – P. 174-178.

8. Lichtenberg F. Development of AB_5 type hydrogen storage alloys with low Co content for rechargeable Ni–MH batteries with respect to electric vehicle applications / F. Lichtenberg, U. Kohler, N. Adkins et al. // J. Alloys Compd. – 1997. – Vol. 253-254. – P. 570-573.

9. Spodaryk M. Effect of composition and particle morphology on the electrochemical properties of LaNi5-based alloy electrodes / M. Spodaryk, L. Shcherbakova, A. Sameljuk et al. // J. Alloys Compd. – 2014. – Vol. 607. – P. 32-38.

10. Shcherbakova L. Effects of particle size and type of conductive additive on the electrode performances of gas atomized AB_5-type hydrogen storage alloy / L. Shcherbakova, M. Spodaryk, Yu. Solonin et al. // Int. J. Hydrogen Energy – 2013. – Vol. 38, № 27. – P. 12133-12139.

11. Spodaryk M. Description of the capacity degradation mechanism in $LaNi_5$-based alloy electrodes / M. Spodaryk, L. Shcherbakova, A. Sameljuk et al. // J. Alloys Compd. – 2015. – Vol. 621. – P. 225-231.

12. Щербакова Л. Коррозионно-механическое разрушение сплавов при оборотном поглощении водорода в щелочном электролите / Л. Щербакова, М. Сподарик, А. Самелюк та ін. // Фізико-хімічна механіка матеріалів – 2014. – № 10. – С. 199-204.

13. Сподарик М. І. Застосування газорозпиленого сплаву $MmNi_{4.3}Al_{0.2}Mn_{0.5}$ в якості матеріалу негативного електроду у Ni-MH акумуляторах / М. І. Сподарик, Л. Г. Щербакова, А. В. Самелюк та ін. // Фізика та хімія твердого тіла – 2014. – № 15, Т. 2. – С. 406-412.

14. Сподарик М. І. Електрохімічні характеристики електродів із газорозпиленого сплаву $LaNi_{2.5}Co_{2.4}Al_{0.1}$ / М. І. Сподарик, Л. Г. Щербакова, А. В. Самелюк та ін. // Фізика та хімія твердого тіла – 2014. – № 15, Т. 1. – С. 155-161.

15. Русецкий И. А. Фотоэлектрохимическая система для получения и аккумулирования водорода под действием солнечного света / И. А. Русецкий, Л. Г. Щербакова, И. О. Слободянюк и др. // Вопросы химии и химической технологии – 2011. – № 4. – С. 155-157.

МАГНІЙВМІСНІ СПОЛУКИ, СПЛАВИ ТА КОМПОЗИТИ ЯК ЕФЕКТИВНІ ПОГЛИНАЧІ ВОДНЮ

Водень є ідеальним кандидатом як переносник енергії в мобільних і стаціонарних застосуваннях, запобігає несприятливим впливам на навколишнє середовище, а також знижує залежність від імпорту викопного палива для країн, що не мають природних ресурсів. Остання обставина є надзвичайно важливою також і для України, яка не володіє достатньою кількістю нафти та газу власного видобутку.

Зберігання водню, безумовно, є однією з ключових проблем у розвитку водневої енергетики. Його можна зберігати у вигляді стисненого газу, кріогенної рідини чи твердого тіла. В останньому випадку маємо на увазі хімічно або фізично зв'язаний водень в складі гідридів металів, сплавів або інтерметалічних сполук (ІМС), комплексних гідридів, вуглецевих наноматеріалів, органічних каркасних структур тощо. Кожен із цих варіантів має свої переваги, але слід зазначити і про певні недоліки, які відомі для всіх цих способів зберігання водню. Традиційні сховища водню є складними через його низьку температуру кипіння (-252,76 °С) і низьку щільність в газоподібному стані (0,08987 г/л при н.у.). Рідкий водень вимагає використання холодильної техніки, яка збільшуючи вагу і енергетичні затрати. Зберігання під високим тиском газоподібного водню обмежено вагою контейнерів та необхідністю техніки для виявлення витоків [1].

Міністерство енергетики США (DOE) [2] опублікувало прогноз щодо застосування зберігання водню з урахуванням економічних та екологічних параметрів. Мінімальний об'єм зберігання водню повинен бути 6,5 мас% і 65 г/л при температурі розкладання гідриду між 60 і 120 °С. Крім того, для реалізації поставлених цілей повинні бути ретельно розглянуті вартість носія і його токсичність. Зберігання водню шляхом утворення хімічних сполук або адсорбцією на вуглецевих чи органічних матеріалах, яке за незначних змін тиску чи температури приводить до його виділення, має певні переваги з точки зору безпеки. Саме тому дуже багато зусиль докладається останнім часом для розроблення нових матеріалів для зберігання водню, у тому числі в металах і сплавах, гідридних та органічних комплексних сполуках. Зокрема, велика увага багатьох дослідників у світі зосереджена на магнійвмісних матеріалах (композитах, ІМС, комплексних гідридах тощо) [3,4]. Такий інтерес пов'язаний з двома аспектами: з густиною магнію (він є легким елементом, $\rho = 1{,}738$ г/см^3), що приводить до суттєвого зростання вагової ємності по водню, та з інтенсивним розвитком механічних та механохімічних методів отримання нових воденьакумулюючих матеріалів [5].

В цій статті нами представлено огляд робіт, виконаних за підтримки проекту "Розроблення багатокомпонентних композитних матеріалів на основі легких гідридотвірних металів для ефективного акумулювання водню". Роботи присвячені дослідженням синтезу, структури та властивостей матеріалів на основі магнійвмісних інтерметалічних сполук, сплавів та композитів. Нами показано, що нові синтезовані матеріали мають ряд переваг для їх використання як акумуляторів водню та металогідридних електродних матеріалів.

Синтез нанокомпозитів на основі магнію з різними типами добавок (Ti, TiO_2, $Ti_4Fe_2O_x$) як ефективних матеріалів для зберігання водню [6]

Механохімічне гідрування чистого магнію та ряду композитних матеріалів на його основі, з використанням млина Fritsch Pulverisette-6, проводили за тиску водню 2 МПа. За даних умов експерименту повне перетворення чистого магнію досягається за 6 год. механохімічного гідрування з утворенням стехіометричного гідриду MgH_2 з вмістом водню 7,6 мас.%. На відміну до традиційного гідрування магнію, яке є можливим за температур >300°С (при 340–350°С та тиску 30 МПа H_2 реакція триває від 6 год до 2 тижнів) і не приводить до повного перетворення $Mg \rightarrow MgH_2$, механохімічне гідрування відбувається за кімнатної температури і веде до повної трансформації магнію в гідрид.

В роботі синтезовано ряд нових композитних матеріалів на основі магнію методом реактивного помелу у водні: Mg–10 ваг.% Ti; Mg–10 ваг.% TiO_2, Mg–10 ваг.% $Ti_4Fe_2O_{0.25}$. Вихідний склад матеріалів, кількість поглинутого водню константа швидкості гідрування в процесі реактивного помелу наведена в таблиці 1.

На рис. 1 наведено криві гідрування чистого магнію та даних композитів в залежності від тривалості помелу. Експериментально отримані значення ємності показані точками, суцільні лінії відповідають розрахунковим кінетичним кривим, отриманим з використанням рівняння

Таблиця 1.

Поглинання водню композитними матеріалами під час реактивного помелу

Матеріал	$C_{Нмакс}$ [ваг.%]	K [хв$^{-1}$]	N
Mg* (час помелу 360 хв)	7,4(2)	$4{,}08(7)\times10^{-3}$	3,5(–)
Mg–10 ваг.% Ti	6,90(5)	$1{,}97(3)\times10^{-2}$	1,94(7)
Mg–10 ваг.% TiO_2	6,85(6)	$1{,}95(3)\times10^{-2}$	1,56(5)
Mg–10 ваг.% $Ti_4Fe_2O_{0.25}$	6,86(7)	$1{,}82(3)\times10^{-2}$	2,5(1)

Аврамі-Єрофеєва. Сигмоїдальна форма часової залежності свідчить про те, що механохімічне гідрування лімітується процесом зародження і ростом зерен гідриду магнію.

Показано експериментальні значення (точки) та кінетична крива Аврамі-Єрофеєва (суцільна лінія).

Рентгенофазовий аналіз композитів після реактивного помелу у водні показав утворення суміші нанокристалічних гідриду магнію та гідриду титану або h-фази. Дифрактограми гідридного композиту (як приклад) на основі суміші 90 мас.% Mg-10 мас.% $Ti_4Fe_2O_{0,25}$ наведено на рис. 2. Для всіх помелених у водні матеріалів виявлено утворення двох модифікацій гідриду магнію: α-MgH_2 (стр.тип рутилу) та γ-MgH_2 (стр.тип α-PbO_2). В композитних матеріалах не відбувається агломерація частинок гідриду магнію при високоенергетичному помелі і досягається більш рівномірний розподіл їх розмірів. Мікроструктура композитних гідридів отриманих механохімічним помелом чистого магнію та суміші Mg–$Ti_4Fe_2O_{0.25}$ наведена на рис. 3.

Вихідний склад матеріалів та кількість утворених фаз в процесі реактивного помелу наведена в таблиці 2. В цій таблиці та ряді рисунків для позначення процесу використовується англійська абревіатура RBM (reactive ball milling) В композиті з оксидом титану кількість останнього зменшується, що імовірно відбувається внаслідок його часткового відновлення воднем.

Криві вакуумної термодесорбції водню з гідридних композитів Mg-10 ваг.% $Ti_4Fe_2O_{0,25}$ та гідриду магнію отриманих реактивним помелом у водні наведені на рис. 4. Десорбція водню з полікристалічного гідриду магнію, синтезованого традиційним способом (гідруванням при 350 °С та 3 МПа), починається за температури вище 350 °С з піком при ~400 °С. Тоді як пік розкладу нанокристалічного MgH_2, синтезованого механохімічно, спостерігається вже за температури 305 °С. Зсув піку ТДС майже на 100 °С свідчить про значне покращення кінетики дегідрування (зменшення енергії активації десорбції) при переході від мікрокристалічного до нанокристалічного матеріалу. Температура піку розкладу гідридного нанокомпозиту Mg–10 ваг.% $Ti_4Fe_2O_{0,25}$ є більш ніж на 200 °С нижчою в порівнянні з полікристалічним MgH_2, що свідчить про значний каталітичний вплив η-фази на розклад гідриду магнію.

Продовження цих досліджень було присвячено порівнянню сплавів TiFe та $Ti_4Fe_2O_{0,3}$, як каталітичних додатків. Останній склад мав кращий каталітичний ефект на

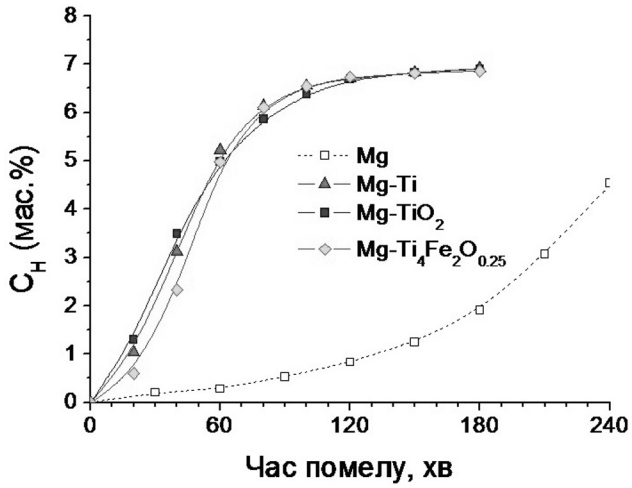


Рис. 1. Залежність кількості поглинутого водню від часу реактивного помелу (2 МПа H_2) для порошку чистого магнію.

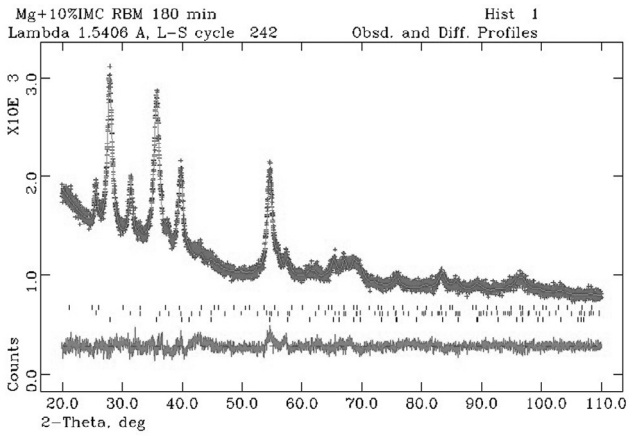
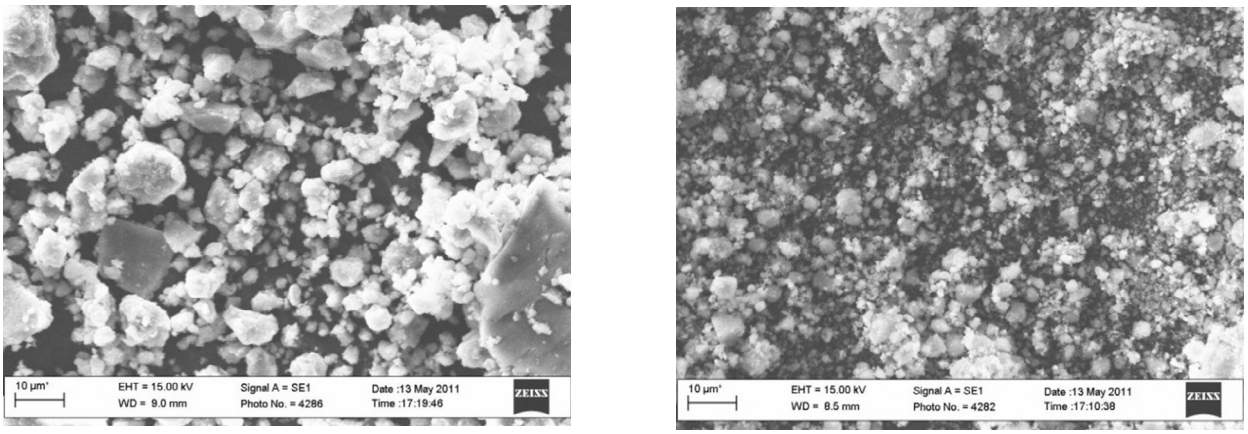


Рис. 2. Дифрактограма гідридного композиту Mg–10% $Ti4Fe_2O_{0,25}$. Експериментальний (+), розрахований (лінія) і різницевий (лінія знизу) ренгенівські профілі. Брегівські піки встановлених гідридних фаз показані (знизу вгору): α-MgH_2, γ-MgH_2 і η-$Ti_4Fe_2O_{0,25}H_x$ (x 5).



а *б*

Рис. 3. ***Мікроструктура отриманих композитів (після помолу): а – чистий магній; б – Mg–10 ваг.% $Ti_4Fe_2O_{0,25}$***

механохімічне гідрування магнію, що можна пояснити вищими активаційними та кінетичними характерис-тиками взаємодії з воднем кисеньвмісної сполуки $Ti_4Fe_2O_{0,3}$ в порівнянні TiFe.

Сорбція-десорбція водню композитами Mg-IMC-C. На рис. 5 наведено криві ТДС з гідридних композитів на основі магнію, в яких ІМС TiFe та $Ti_4Fe_2O_{0,3}$ використано

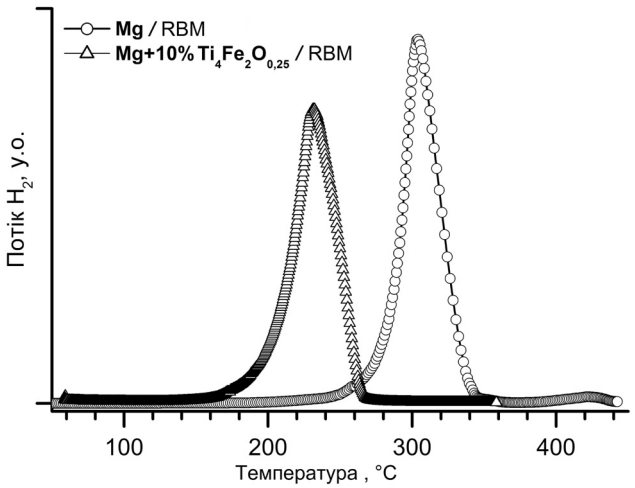


Рис. 4. Криві вакуумної термодесорбції (ТДС) з гідридів синтезованих реактив-ним помелом у водні (RBM) за швидкості нагріву 2°C/хв.

як каталізатор. Нижча температура піку розкладу (230 °C) спостерігається для матеріалу Mg–10%$Ti_4Fe_2O_{0,3}$–3%C, а композит Mg–10%TiFe–3%C характеризується піком при 260–275°C .

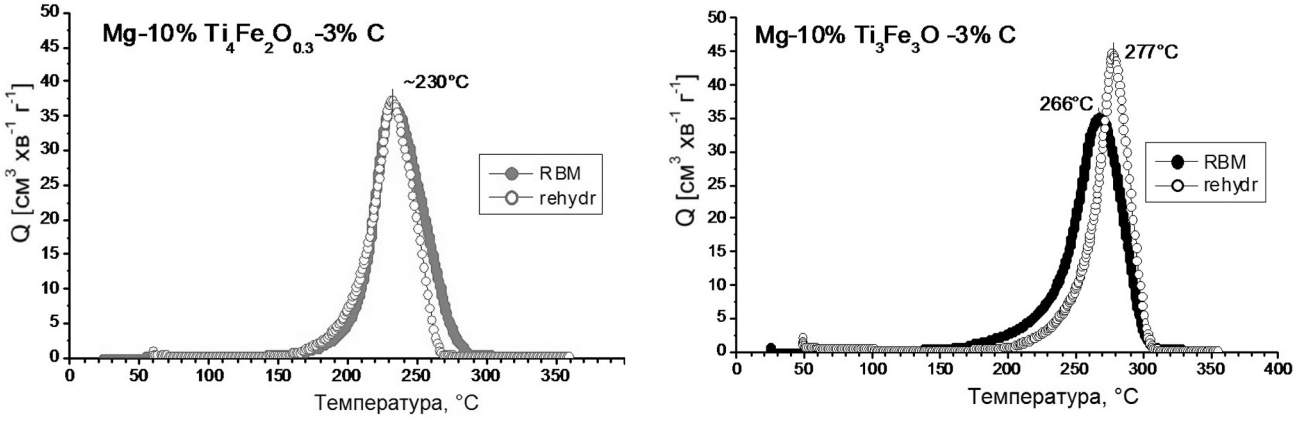
Після повторного гідрування композитів Mg–10%$Ti_4Fe_2O_{0,3}$–3%C положення піку десорбції не змінюється, а температурний інтервал навіть звужується – верхня температурна межа розкладу зменшується на 20°C. Тоді як для матеріалу, який містить TiFe, пік десорбції зміщується в область вищих температур. Для досліджених потрійних композитів Mg-IMC-графіт температура піку вакуумної термодесорбції водню збільшується в послідовності $Ti_4Fe_2O_{0,3}$<TiFe. Цікаво відмітити, що в такій же послідовності зменшується швидкість механохімічного гідрування композитів: $Ti_4Fe_2O_{0,3}$>TiFe. Таким чином, сполука $Ti_4Fe_2O_{0,3}$ має найкращий каталітичний вплив як на абсорбцію так і на десорбцію водню магнієм. Десорбція водню з гідридних композитів Mg–10% $Ti_4Fe_2O_{0,3}$–3%C в сталому об'ємі при температурі 300 °C показала також вищу каталітичну активність для добавки $Ti_4Fe_2O_{0,3}$.

Повторна абсорбція водню потрійними композитами Mg-IMC-C. Після десорбції водню з гідридних композитів проводили їх повторне наводнювання при тиску H_2 2 МПа та температурах від 20 до 350 °C. Потрійні компози-

Таблиця 2.

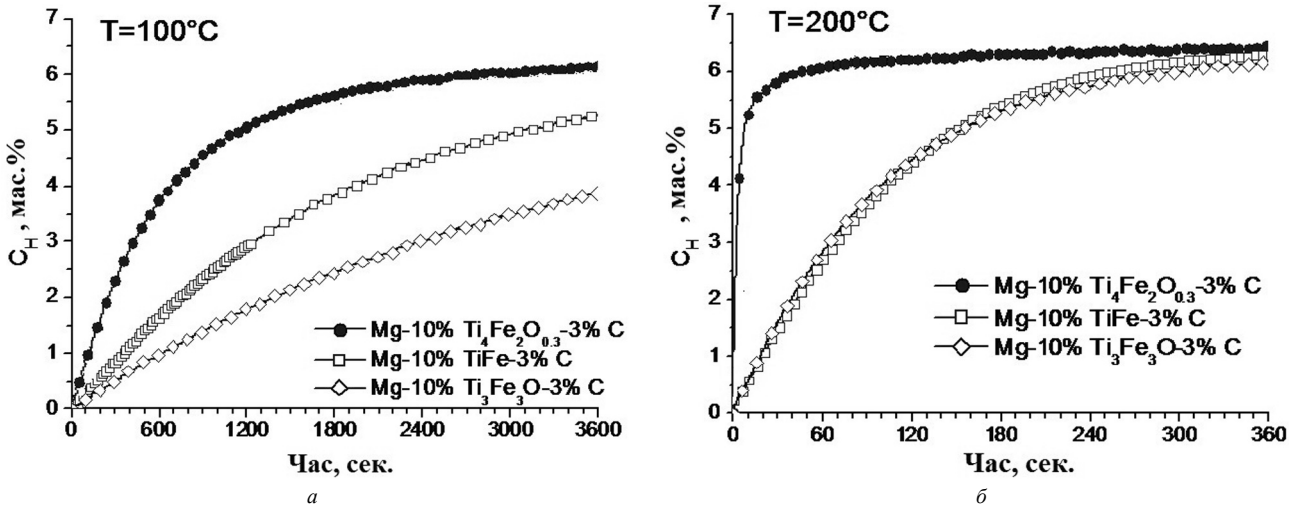
Утворення композитних гідридів під час реактивного помелу в атмосфері H_2

Матеріал	Фази	Пр. група	Параметри комірки, Å		Кількість фаз, мас.%	Розмір част. (D_V), нм
Mg–10 ваг.%Ti RBM в H_2 180 хв.	α-MgH_2	$P4_2/mnm$	a=4,5172(6)	c= 3,0223(7)	67,8(2)	6,5(2)
	γ-MgH_2	$Pbcn$	a=4,529(3) b=5,429(5)	c=4,948(6)	18,1(6)	8,4(4)
	TiH_2	$Fm\bar{3}m$	a=4,4577(6)		10,5(2)	9,3(3)
	Mg	$P6_3/mmc$	a=3,213(1)	c=5,208(3)	3,6(3)	29(3)
Mg–10 ваг.%TiO_2 RBM в H_2 180 хв.	α-MgH_2	$P4_2/mnm$	a=4,513(1)	c=3,020(1)	60,5(4)	6,2(2)
	γ-MgH_2	$Pbcn$	a=4,537(3) b=5,435(4)	c=4,944(5)	31,8(5)	6,2(2)
	TiO_2 *анатаз*	$I4_1/amd$	a=3,784(–)	c=9,514(–)	2,5(2)	30(4)
	TiO_2 *рутил*	$P4_2/mnm$	a=4,594(–)	c=2,958(–)	5,1(8)	7(1)
Mg–10 ваг.% $Ti_4Fe_2O_{0.25}$ RBM в H_2 180 хв.	α-MgH_2	$P4_2/mnm$	a=4,5152(4)	c= 3,0202(4)	71,4(2)	6,8(2)
	γ-MgH_2	$Pbcn$	a=4,527(2) b=5,426(2)	c=4,951(3)	20,2(3)	9,6(3)
	$Ti_4Fe_2O_{0.25}H_x$	$Fd\bar{3}m$	a=11,83(1)		8,4(2)	7,9(5)



а *б*

Рис. 5. Криві ТДС з гідридних композитів Mg–10%$Ti_4Fe_2O_{0,3}$-3%C (а) і Mg–10%TiFe–3%C (б) після механохімічного помелу (RBM) і після повторного гідрування (rehydr).



а *б*

Рис. 6. Криві абсорбції водню потрійними композитами Mg–10%ІМС–3%С тиску водню 2 МПа та температур 100 °С (а) та 200 °С (б).

ти повільно поглинають водень навіть за кімнатної температури, проте для повного насичення потрібно кілька годин. Швидкість абсорбції водню зростає у кілька разів при підвищенні температури. Так, при 100 °С композит Mg–10%$Ti_4Fe_2O_{0,3}$–3%С досягає ємності 6 мас.% за 40 хв від початку гідрування, при 200 °С – лише за 30 сек. Криві абсорбції водню при температурах 100 і 200 °С наведено на рис. 6*а* та *б*, відповідно.

За температур гідрування 100 і 200 °С яскраво проявляється різниця в каталітичній активності різних ІМС: швидкість абсорбції водню зменшується в ряду $Ti_4Fe_2O_{0,3}$> > TiFe>Ti_3Fe_3O. За температури 300 °С швидкість абсорбції водню для всіх композитів є однаковою – повне насичення воднем (6,5 ваг.% Н) відбувається лише за 20 сек. Попередні дослідження вказують також на високу циклічну стабільність таких потрійних композитів, що дозволяє запропонувати вказані матеріали в якості ефективних акумуляторів водню.

Поглиначі водню на основі сплавів системи Mg-Ti-Ni [7, 8]

Ізотермічний переріз діаграми фазових рівноваг системи Mg–Ti–Ni. Нами вперше встановлено фазові рівноваги в системі Mg–Ti–Ni та побудовано ізотермічний переріз при 500 °С (рис. 7). Для встановлення взаємодії в системі Mg–Ti–Ni було приготовлено 20 різного складу, які досліджували методом рентгенівського фазового та мікроструктурного (вибрані зразки) аналізу. Для побудови потрійної діаграми використано літературні дані для діаграм подвійних систем Mg–Ni, Ti–Ni і Mg–Ti.

За виключенням фази TiNi, не спостерігали помітної розчинності третього елементу в подвійних фазах в системі Mg–Ti–Ni. Розчинність Mg в TiNi складає ~25 ат.% Mg, при цьому заміщаються на магній як атоми титану так і нікелю. Граничний склад відповідає формулі $Mg_{0,5}(Ti,Ni)_{1,5}$. Підтвердили утворення тернарної сполуки Mg_3TiNi_2 зі структурою типу Ti_2Ni. Ця сполука перебуває у фазовій рівновазі з Mg, $Mg_{0,5}(Ti,Ni)_{1,5}$ і $TiNi_3$. Сполука Mg_3TiNi_2 існує у вузькому діапазоні температур. РФА аналіз порошкової суміші 3Mg–Ti–2Ni ($Mg_{50}Ti_{16,7}Ni_{33,3}$) після безперервного помелу протягом 10 год. показав, що окрім подрібнення вихідних металів, утворюється значна кількість нанокристалічної фази Mg_2Ni і деякої аморфної фази. Після відпалу при температурах 400 °С і 500 °С ця суміш переходить у сполуку Mg_3TiNi_2 з незначними домішками фаз $TiNi_3$ та $Mg_{0,5}Ti_{0,67}Ni_{0,83}$ (тип CsCl). Тоді як, у сплаві відпаленому при 600 °С сполука Mg_3TiNi_2 відсутня, натомість утворюється суміш фаз Mg, TiNi і $TiNi_3$.

Воденьсорбційні властивості сполуки Mg_3TiNi_2. Поведінка гідрування Mg_3TiNi_2 дуже схожа на Mg_3MnNi_2 [9]. Після активації у вакуумі при 350 °С, він здатний поглинати водень вже при кімнатній температурі. Крива поглинання водню для сплаву $Mg_{50}Ti_{16,7}Ni_{33,3}$ показана на рис. 8. Швидкість гідрування була повільною з досить тривалим інкубаційним періодом ~ 7 год.

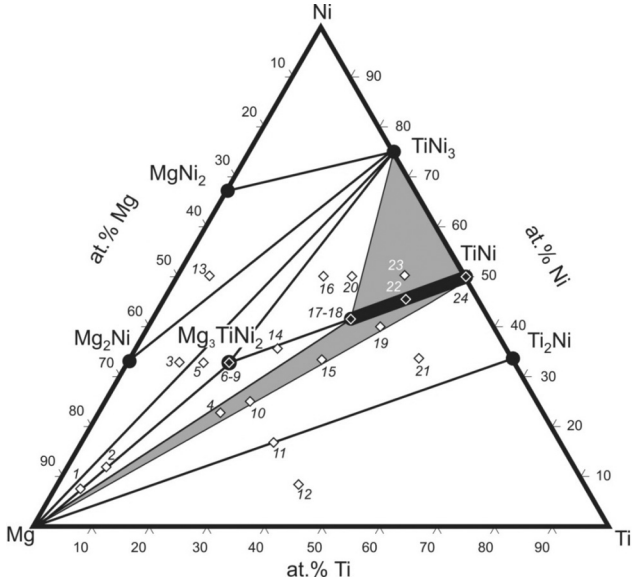


Рис. 7. Діаграма фазових рівноваг системи Mg–Ti–Ni при 500 °С.

Повне насичення сплаву воднем було досягнуто після 90 годин гідрування. Максимальна ємність при кімнатній температурі і 20 бар H_2 становить 0,43 H/M (атомів H на один атом металу), що відповідає складу $Mg_3TiNi_2H_{2,6}$. Швидкість гідрування істотно зростає зі збільшенням температури і тиску, тим не менше, навіть при 100 °C і тиску водню 50 бар процес повного гідрування займає кілька десятків годин. Структурні характеристики гідриду $Mg_3TiNi_2H_{2,6}$ визначити не вдалося. Він повністю розкладається і повертається до вихідного складу після кількох годин перебування на повітрі. Враховуючи схожість між поведінкою при гідруванні Mg_3TiNi_2 і ізоструктурного Mg_3MnNi_2, структури їх гідридів можна прогнозувати подібними [10].

Евтектичний сплав Mg-Ti-Ni для акумулювання водню. Синтезовано сплав складу $Mg_{88}Ti_4Ni_8$ близький за стехіометрією до евтектичного сплаву $Mg_{88}Ni_{12}$. Проте, на відміну від $Mg_{88}Ni_{12}$, замість фази Mg_2Ni, цей сплав містить тернарну інтерметалічну сполуку Mg88Ti4Ni8 з впорядкованою структурою типу Ti_2Ni. Як показано на прикладі тернарної діаграми системи Mg-Ti-Ni (рис. 7) склад сплаву $Mg_{88}Ti_4Ni_8$ знаходиться в області двохфазної рівноваги між магнієм та сполукою Mg_3TiNi_2. Наші дослідження показали, що сполуки Mg_3MNi_2 гідруються вже за кімнатної температури при тиску 1–2 МПа та виділяють водень вже за температур до 200 °C. Крім того показано, що в присутності цієї фази відбувається гідрування магнію в умовах кімнатної температури. Відпал сплаву $Mg_{88}Ti_4Ni_8$ привів до утворення стехіометричної інтерметалічної фази Mg_3TiNi_2. Вагове співвідношення фаз Mg та Mg_3TiNi_2 становить приблизно 3:1. Параметри структури фаз сплаву $Mg_{88}Ti_4Ni_8$ наведені у таблиці 3.

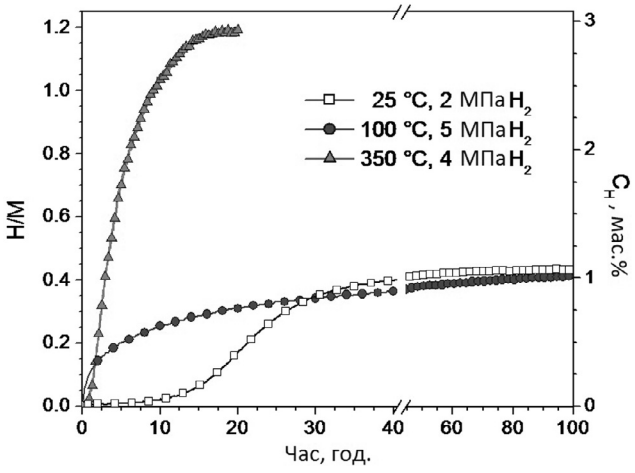


Рис. 8. Поглинання водню сплавом $Mg_{50}Ti_{16,7}Ni_{33,3}$ при різних температурах

Раніше нами було проказано, що активовані сплави $Mg_{88}M_4Ni_8$ характеризується хорошою кінетикою сорбції-десорбції і здатні поглинати водень за температури близької до кімнатної. Воденьсорбційна ємність сплаву, отримана в цьому дослідженні становила 5,4 мас.% H для M= Al; ~5,4 ваг.% H для M= Mn. Отримана в цій роботі залежність кількості поглинутого водню від часу активованим зразком $Mg_{88}Ti_4Ni_8$ під тиском 2 МПа H_2 наведена на рис. 9. Сплав виявляє доволі велику швидкість наводнювання (~ 4 ваг.% H за 10 хв.). Максимальна воденьсорбційна ємність, отримана у цьому дослідженні складає ~5,5 ваг.% H [9].

Спектри термодесорбції водню з наводненого сплаву під час лінійного нагріву у вакуумі наведено на рис. 10. Десорбція водню з цих зразків спостерігається між 150 та 250 °C з максимумом при 250°C. Зниження температури розкладу основної складової фази MgH_2 до ~ 250 °C, як і у випадку $Mg_{88}Mn_4Ni_8$, можна віднести до каталітичної дії інтерметалічних фаз. Досліджені сплави $Mg_{88}M_4Ni_8$ можуть використовуватися як ефективні поглиначі водню.

Таблиця 3.

Результати рентгенофазового аналізу відпаленого сплаву $Mg_{88}Ti_4Ni_8$

Сплав	Фазовий склад	Кількість, ваг.%	Просторова група	Періоди гратки, Å	
$Mg_{88}Ti_4Ni_8$	Mg	74,7(8)	*P6₃/mmc*	*a*=3,2099(3)	*c*=5,2117(5)
	Mg_3TiNi_2	25,3(3)	*Fd-3m*	*a*=11,678(1)	

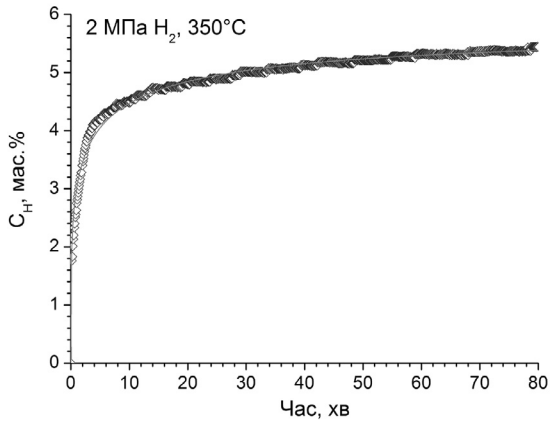


Рис. 9. Крива наводнювання для сплаву $Mg_{88}Ti_4Ni_8$ під тиском 2 МПа H_2 за температури 350 °C.

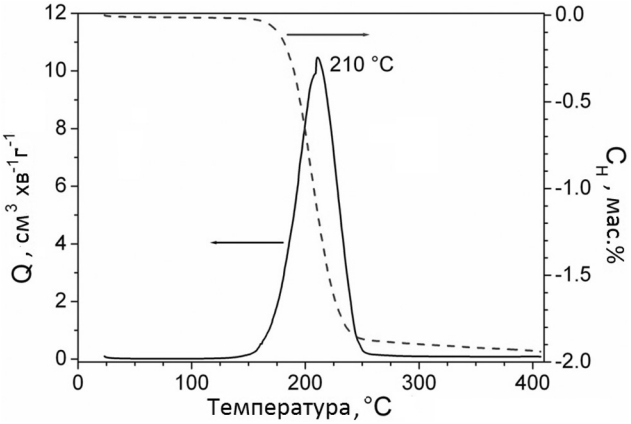


Рис. 10. Спектр десорбції водню з наводненого сплаву $Mg_{88}Ti_4Ni_8$.

Ковалентні гідриди на основі магнію як високоємні поглиначі водню [11]

Складні гідриди на основі магнію, такі як Mg_2M (M = =Fe, Co, Ni) володіють меншою в порівнянні з MgH_2 водневою ємністю, але більш високою кінетикою сорбції водню, а в ряді випадків (Mg2NiH4) і меншою температурою виділення водню. Ваговий (5,5, 4,5 та 3,6 ваг.%) вміст водню у Mg_2M (M = Fe, Co, Ni) робить їх привабливими об'єктами досліджень. Серед мішаних гідридів був досліджений лише гідрид $Mg_2Fe_{0,5}Co_{0,5}H_{5,5}$ з ємністю 4,8 ваг.% H. Розклад такої сполуки супроводжувався утворенням магнію та твердого розчину Fe-Co. Синтез таких гідридів є проблематичним через велику різницю тиску пари і температури плавлення між Mg і *M*-металами та відсутністю стабільних сполук Mg_2Fe і Mg_2Co. Через це, отримання гідридів Mg_2MHx досягається шляхом спікання порошків сумішей металів, із подальшим їх гідруванням при підвищених температурі і тиску, або реактивним помолом у атмосфері водню.

Деталі синтезу гідриду $Mg_2Co_{0,5}Ni_{0,5}H_{4,4}$, проведеного нами, описано в роботі [11] та у відповідних звітах. Тут відзначимо тільки те, що новий гідрид складу $Mg_2Co_{0,5}Ni_{0,5}H_{4,4}$ синтезували реактивним помолом у атмосфері водню у сталевій камері оснащеній датчиками тиску та температури фірми Evicomagnetics (Франція). Використання такого обладнання дозволяє провести прецизійний аналіз умов синтезу гідридів такого типу. Отримані залежності може бути використано при синтезі споріднених матеріалів.

Синтез гідриду $Mg_2Co_{0,5}Ni_{0,5}H_{4,4}$. Радіотрансльовані дані про тиск водню та температуру, які були зареєстровані під час синтезу гідриду показано на рис. 11. У першому циклі помолу, температура камери з початку збільшується за рахунок кульових зіткнень і тертя, а потім стабілізується в результаті рівноваги між виділенням тепла від зіткненням кульок і відводом тепла через стінки сталевої камери. Одночасно, тиск водню спочатку збільшується за рахунок підвищення температури, а потім зменшується за рахунок поглинання водню. Тиск водню стабілізувався після 120 хв. помолу, що вказує на завершеність реакції гідрування. Пізніше, в період спокою, через відсутність кулькових зіткнень тиск і температура зменшуються.

Для другого циклу, коливання температури і тиску очіковано відповідає періодам помолу і паузи. Тиск водню залишається постійним в межах цих стадій, що вказує на відсутність або незначну абсорбцію/десорбцію водню, якщо така має місце. Початкова та кінцева температура, які були зафіксовані для сталевої камери, становила 21,2°C. При цьому відбулося зменшення тиску від 72,9 до 56,6 бар. Розрахована кількість поглинутого водню відповідає гідриду $Mg_2Co_{0,5}Ni_{0,5}H_{4,4}$. Ця формула є близька до такої, що відповідає рівній кількості Mg_2CoH_5 та Mg_2NiH_4.

Кристалічна структура та мікроструктура гідриду. Рентгенофазовий аналіз гідриду $Mg_2Co_{0,5}Ni_{0,5}H_{4,4}$ вказав на практичну його однофазність. На основі літературних даних та аналізу дифракційного спектру (інтенсивність та розташування ліній) було припущено належність гідриду до структурного типу Mg_2CoH_5 (просторова група P4/*nmm*) (див. рис. 12). Методом порошку це припущення було підтверджено. Уточнення профільних і структурних параметрів здійснено методом Рітвельда. Дифрактограми гідриду (експериментальна, розрахована та різницева) представлено на рис. 13, а уточнені параметри атомів - в таблиці 4.

У структурі гідриду $Mg_2Co_{0,5}Ni_{0,5}H_{4,4}$ атоми магнію займають дві незалежні позиції (2*a* та 2*b*). Атоми кобальту та нікелю статистично локалізовані в позиції 2*c*. Атоми водню, ймовірно, займають дві позиції 2*c* та 8*j* із коефіцієнтом заповнення 0,88. Остаточний розв'язок структури, встановлення істиних позицій атомів водню та їх заселення можливий із застосуванням, нейтронної дифракції, що буде предметом подальшої роботи.

Термодесорбція та електрохімічні властивості. Крива ТДС гідриду $Mg_2Co_{0,5}Ni_{0,5}H_{4,4}$ характеризується одним піком при 170–260°C із максимумом при 213 °C. Ця температура значно нижча від такої для полікристалічного і нанокристалічного магнію (~ 300°C і ~ 400°C відповідно). Вона є також близькою до 230–250°C для нанокристалічних Mg_2NiH_4 і Mg_2CoH_5 гідридів. РФА десорбованого продукту показав присутність 2 фаз Mg_2M (*M* = Co/Ni,

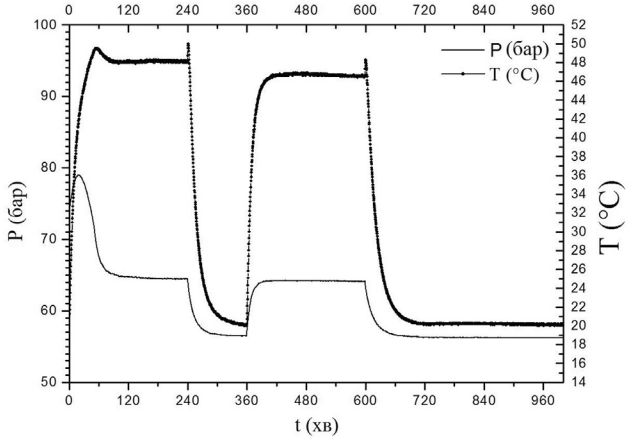


Рис. 11. Зміна в часі тиску водню та температури сталевої камери під час помолу.

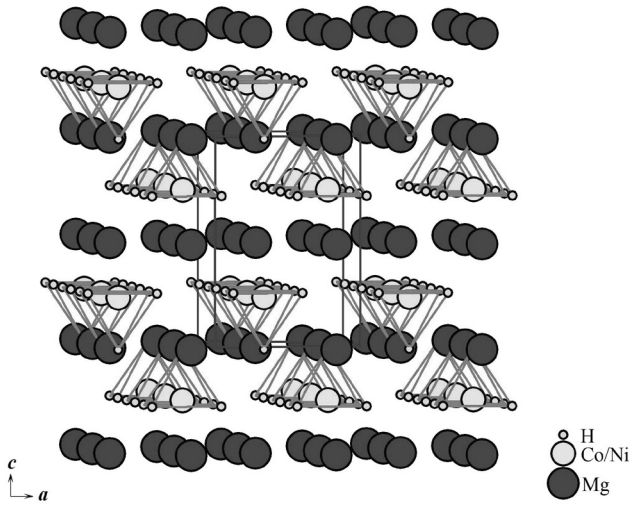


Рис. 12. Структура гідриду $Mg_2Co_{0,5}Ni_{0,5}H_{4,4}$.

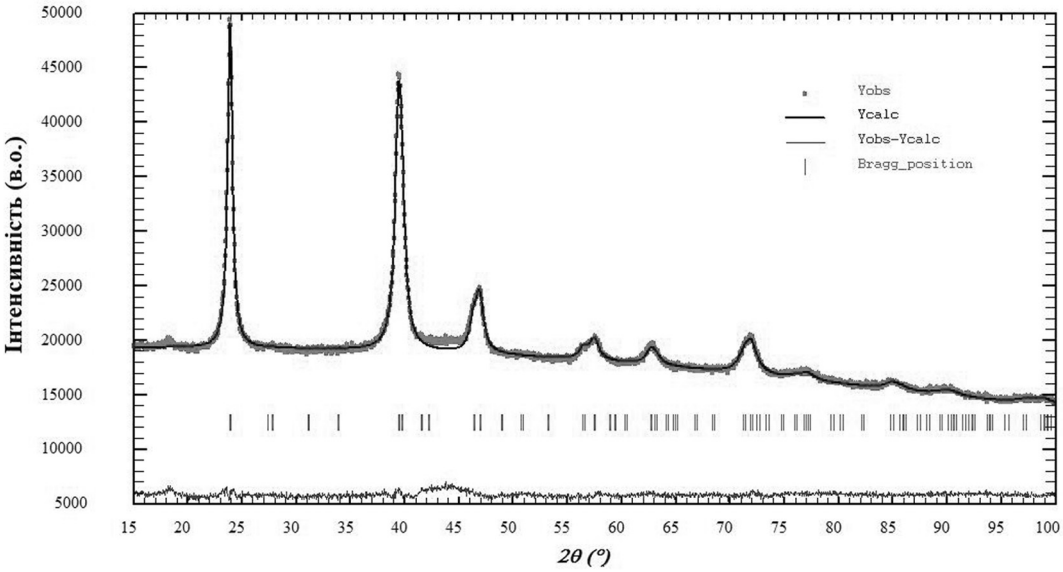


Рис. 13. Дифрактограми гідриду $Mg2Co_{0,5}Ni_{0,5}H_{4,4}$: експериментальна (червоні точки), теоретична (чорна крива) та різницева (внизу, синя крива).

Таблиця 4.

Уточнені параметри атомів гідриду $Mg_2Co_{0.5}Ni_{0.5}H_{4.4}$

Атоми	ПСТ	*X*	*y*	*z*	$B_{iso}\cdot10^2$, нм^2	G
Mg1	*2b*	¾	1/4	1/2	1,0(-)	1Mg
Mg2	*2a*	¾	1/4	0	1,0(-)	1Mg
M	*2c*	¼	1/4	0,249(2)	1,0(-)	0,5Co+ 0,5Ni
H1	*8j*	0.0121(-)	0.0121(-)	0,2743(-)	1,0(-)	0,88H
H2	*2c*	¼	1/4	0,0028(-)	1,0(-)	0,88H

Параметри гратки: a=4,5344(6) Å, c=6,5156(13) Å, V=133.97(4) Å^3.
Фактори недостовірності: R_B=4,13 %, R_F=5,07 %, R_p=0,86 %, R_{wp}=1,16 %, χ^2=2,51.

вміст яких точно визначено) з гексагональною та кубічною структурами типів Mg_2Ni та Ti_2Ni, відповідно.

Дослідження зарядно-розрядних характеристик електродів на основі гідриду $Mg_2Co_{0,5}Ni_{0,5}H_{4,4}$ проводили у гальваностатичному режимі при густині струму розряду та заряду 100 мА/г. Розрядні криві для електродів змішаного (а) та мелених (б, в) із нікелевим порошком у першому циклі показані на вставці рис. 14. Видно, що помол із

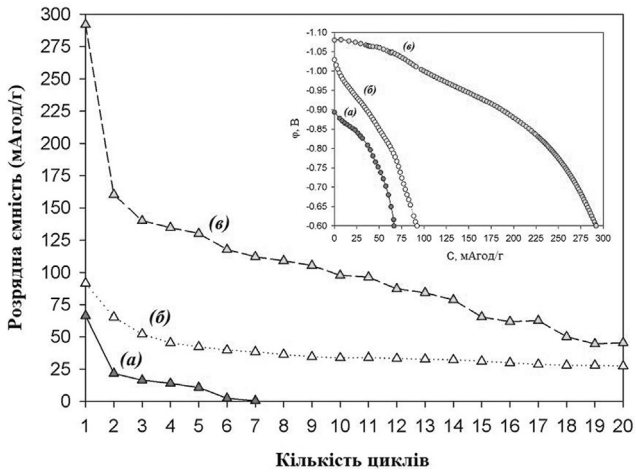


Рис. 14. Розрядні криві та циклічна стабільність електродів $Mg_2Co_{0,5}Ni_{0,5}H_x$ (а – змішаний, б і в – мелений протягом 10 та 50 год із нікелевим порошком).

нікелем значно покращує характеристики електродів. Розрядне плато не спстерігалося в електроді (а), тоді як в електроді (в) спостерігався постійний нахил між -1,05 і -0,85 В. Максимальна розрядна ємність для електродів (а), (б) і (в) становила 66, 92 і 292 мАгод/г, відповідно.

Спад ємності для всіх електродів протікає дуже швидко. Різке зниження розрядної ємності є результатом активної реакції електродних матеріалів у лужному електроліті. Повному окисленню мелених електродів (б) і (в) частково запобігає шар нікелю. Припускаємо, що розрядна ємність і циклічна стабільність електродів Mg_2M може бути поліпшена шляхом хімічного покриття, що буде предметом наших наступних досліджень.

Результати дослідження зарядно-розрядних характеристик електродних матеріалів на основі сплаву La_2MgNi_9 [12]

Відкриття нових магнійзаміщених *R*–Mg–Ni сплавів як перспективних електродних матеріалів із високими показниками розрядної ємності (понад 350 мАгод/г) спричинило інтенсивні дослідження такого типу систем багатьма науковими групами. Актуальним завданням є підвищення циклічної стабільності таких електродів. Нами досліджувалися вже описані в літературі сплави La_2MgNi_9 та вперше досліджено деякі заміщені сплави типу $La_{1,8}Y_{0,2}MgNi_9$, La_2MgNi_8Mn, композити із $LaNi_4Cu$, $Ti_3ZrNi_2O_{0,5}$ тощо.

Фазовий аналіз литих та відпалених La_2MgNi_9 сплавів вказує на утворення багатьох фаз, зокрема, $(LaMg)Ni_3$, ($PuNi_3$–тип); $LaNi_5$ ($CaCu_5$–тип); $LaMgNi_4$ ($MgCu_4Sn$–тип); $(LaMg)_2Ni_7$, (Gd_2Co_7–тип); $(LaMg)_5Ni_{19}$ (Ce_5Co_{19}–тип); $(LaMg)_5Ni_{19}$ ($Sm5Co_{19}$–тип). Основними складовими є $(LaMg)Ni_3$, (35 %) та $LaNi_5$ (20 %). Мелені зразки містять частково аморфізовані фази (див. рис. 15).

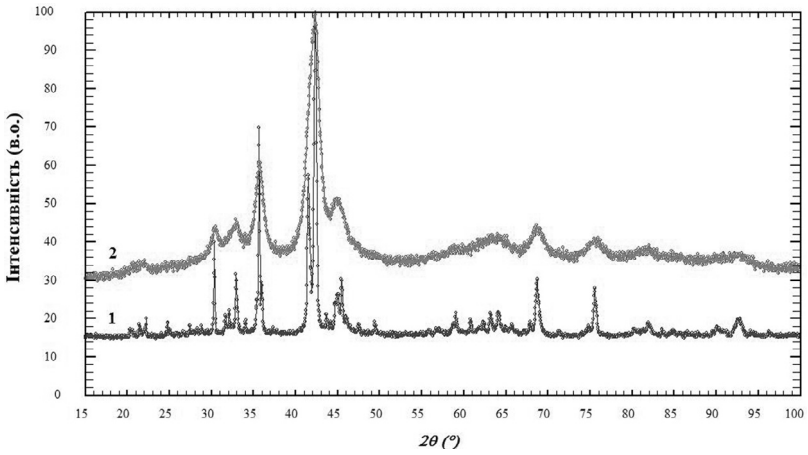


Рис. 15. Дифрактограми литого (1) та меленого (2) сплаву La_2MgNi_9.

На рис. 16 показана зміна розрядної ємності електродів для литого та відпаленого La_2MgNi_9 сплаву (крива 1 та 2), заміщеного $La_{1,8}Y_{0,2}MgNi_9$ (крива 3), та попередньо помелених у аргоні литого сплаву La_2MgNi_9 та композиту La_2MgNi_9–20 ваг.% $Ti_3ZrNi_2O_{0,5}$ (крива 4 та 5) зі зв'язуючим – порошком Ni (1:1). Як видно із рисунку електроди легко активуються вже після 2–3 циклів. Максимальна розрядна ємність мелених електродів є суттєво нижчою (226–245 мАгод/г) ніж у необроблених сплавів (337–342 мАгод/г), що можна пояснити присутністю значної кількості малоактивної аморфної фази у мелених зразках. Найкраща циклічна стабільність серед перших трьох зразків є у $La_{1,8}Y_{0,2}MgNi_9$, а серед мелених – у композитному сплаві, що проявляється у каталітичній дії введеного $Ti_3ZrNi_2O_{0,5}$ (таблиця 5).

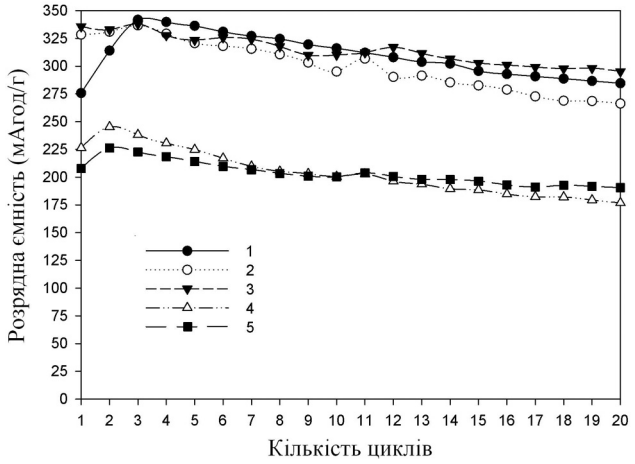


Рис. 16. Зміна розрядної ємності електродів: 1, 2 – La_2MgNi_9 (литий та відпалений), 3 – $La_{1,8}Y_{0,2}MgNi_9$, 4 – La_2MgNi_9 (мелений), 5 – La_2MgNi_9 – 20% $Ti_3ZrNi_2O_{0,5}$ (мелений) (МГ:Ni = 1:1).

Досліджені електродні матеріали із La_2MgNi_9 та мідним зв'язуючим також показують хорошу циклічну стабільність. З метою встановлення впливу різних зв'язуючих матеріалів на властивості електродів було виготовлено два електроди на основі гідриду $La_2MgNi_8MnH_{13}$. У першому випадку електродом виступав пресований гідрид із нікелевим порошком у співвідношенні 1 до 1, а у другому випадку – полімерні плівки розміром ~1x10x15 мм, що містили 90% гідриду, 5% графіту та 5% тефлону. Електроди, що містили нікелевий порошок як додатковий провідник струму, мали вищу розрядну ємність і циклічну стабільність (таблиця 5).

Таблиця 5.

Властивості електродів на основі сплавів La–Mg–Ni

Сплав	Обробка, температура відпалу	Звязуюций матеріал	Макс. розрядна ємність (мАгод/г)	Циклічна стабільність S (%)
La_2MgNi_9	Литий	Ni (1:1)	342	83 (S_{20})
La_2MgNi_9	Відпал при 800°C	Ni (1:1)	337	79 (S_{20})
$La_{1.8}Y_{0.2}MgNi_9$	Відпал при 800°C	Ni (1:1)	339	87 (S_{20})
La_2MgNi_9	Мелений в аргоні	Ni (1:1)	245	72 (S_{20})
$La_2MgNi_9/Ti_3ZrNi_2O_{0.5}$	Мелений в аргоні	Ni (1:1)	226	84 (S_{20})
La_2MgNi_8Mn	Відпал при 800°C	Ni (1:1)	338	88 (S_{20})
La_2MgNi_8Mn	Відпал при 800°C	5%C-5% Тфл.	275	79 (S_{20})
La_2MgNi_9	Відпал при 800°C	Cu (1:1)	283	96 (S_{10})
La_2MgNi_9	Відпал при 800°C	Cu (1:4)	304	97 (S_{10})
$La_2MgNi_9/LaNi_4Cu$	Відпал при 800°C	Cu (1:4)	236	99 (S_{10})

Висновки

1. Розроблено магнієві композитні матеріали з покращеною кінетикою, робочими температурами сорбції-десорбції та ємністю 5-6 мас.% водню. На основі одержаних результатів заплановано створення водневого акумулятора.

2. Побудовано ізотермічний переріз діаграми Mg–Ti–Ni при 500 °C та виявлено існування сполуки Mg_3TiNi_2 зі структурою типу Ti_2Ni. Синтезовано сплав $Mg_{88}Ti_4Ni_8$, який характеризується ємністю 5,5 ваг.% Н. та покращеною кінетикою абсорбції та десорбції водню.

3. Синтезовано новий гідрид $Mg_2Co_{0,5}Ni_{0,5}H_{4,4}$ реактивним помолом в атмосфері водню. Досліджено його кристалічну структуру, термічну стабільність та електрохімічні властивості. Помол гідриду із нікелем в атмосфері аргону покращує його розрядні характеристики.

4. Показано, що нерівноважний багатофазний сплав La_2MgNi_9 має задовільні зарядно-розрядні характеристики.

Заплановано подальше дослідження цього типу матеріалів з метою виготовлення МГ електродів з покращеними характеристиками.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

*1. B. Sakintuna, F. Lamari-Darkrim, M. Hirscher. Metal hydride materials for solid hydrogen storage: a review // Int. J. Hydrogen Energy – 2007. –**32**. – P. 1121–1140.*

2. DOE: US Department of Energy. Website: http://www.doe.gov.

*3. A. Zaluska, L. Zaluski, and J. O. Strųm-Olsen. Nanocrystalline magnesium for hydrogen storage // J. Alloys and Compounds – 1999. – **288**. – P. 217–225.*

*4. J. Huot, M.L. Tremblay, R. Schulz. Synthesis of nanocrystalline hydrogen storage materials // J. Alloys and Compounds – 2003. – **356–357**. – P. 603–607.*

5. R.A. Varin, T. Czujko, and Z.S. Wronski, Nanomaterials for Solid State Hydrogen Storage, Springer, New York (2009).

6. В.В. Березовець, Р.В. Денис, І.Ю.Завалій, В. Поль-Бонкур. Нові композиційні матеріали на основі магнію з додатками кисень-стабілізованої сполуки h–$Zr_4Fe_2O_{0.5}$ для ефективного акумулювання водню // Порошкова металургія – 2014. – №5/6. – С. 106–114.

*7. R.V. Denys, I.Yu. Zavaliy , V.V. Berezovets , V. Paul-Boncour , V.K. Pecharsky. Phase equilibria in the Mg–Ti–Ni system at 500°C and hydrogenation properties of selected alloys // Intermetallics – 2013. – **32**. P. 167–175.*

*8. V.V. Berezovets', R.V. Denys, I.Yu. Zavalii, V. Paul-Boncour, V. Pecharsky. Characteristic features of the sorption–desorption of hydrogen by Mg–M–Ni (M = Al, Mn, Ti) ternary alloys // Materials Science – 2013. –**49**, №2. – P. 159–169.*

*9. R.V. Denys, I. Yu Zavaliy, V. Paul-Boncour, V.V. Berezovets, I.V. Koval'chuk, A.B. Riabov. New Mg–Mn–Ni alloys as efficient hydrogen storage materials // Intermetallics –2010. – **18**. – P. 1579–1585.*

*10. R.V. Denys, A.R. Riabov, V.V. Berezovets, I.V. Koval'chuk, R. Cernэ, I.Yu. Zavaliy. Crystal structure of the novel Mg3MnNi2D3-x interstitial deuteride // Intermetallics – 2011. – **19**. – P. 1563–1566.*

*11. Yu. Verbovytskyy, J. Zhang, F. Cuevas, V. Paul-Boncour, I. Zavaliy. Synthesis and properties of the Mg2Ni0.5 Co0.5H4.4 hydride // J. Alloys and Compounds – 2015, – **645**. – S. 408–411.*

12. Ю. В. Вербовицький, Р. В. Денис, В. В. Штендер, І. Ю. Завалій. Фазово-структурні та електрохімічні властивості сплавів La2MgNi9 // Порошкова металургія – 2015. – №3/4. – С. 117–125.

ВПЛИВ ВОДНЮ НА МАГНЕТОАКУСТИЧНУ АКТИВНІСТЬ ФЕРОМАГНЕТИКА

Стан проблеми. Деградування вуглецевих та низьколегованих сталей – найпоширеніших класів конструкційних матеріалів і феромагнетиків – досить добре описане явище, особливо у парогенеруючому обладнанні електростанцій та магістральних газо- і нафтогонів. Серед головних чинників їх старіння відзначають змінні навантаження і температуру, а також абсорбований металом водень. Однак, якщо вплив механічної та термічної втоми досить детально вивчені, у тому числі й на рівні мікроструктурних змін металу, то розуміння ролі водню все ще залишається нез'ясова-ним, незважаючи на більш ніж півстолітню працю науковців та інженерів у цьому важливому напрямку.

Дослідження взаємозв'язку між воднем, абсорбованим металом, параметрами магнетного поля та пов'язаних із цими чинниками ефектів знаходиться у початковому стані з огляду на недостатність теоретико-експериментальних напрацювань. І хоча окремі прояви кореляцій між водневим і магнетним чинниками експериментально вже виявлено, все ж надто рано говорити про існування хоч якихось усталених закономірностей, оскільки дослідження носять фрагментарний характер і стосуються незначної групи матеріалів. Серед останніх практично немає типових конструкційних матеріалів-феромагнетиків, які найбільше деградують під впливом абсорбованого водню. Незважаючи на це, накопичені впродовж останніх десятиріч експериментальні дані все ж вселяють надію, у тому числі, і на розвиток магнетних та магнетоакустичних підходів до водневого матеріалознавства та до їхнього реального впровадження для неруйнівного контролю (НК) стану феромагнетних конструкційних матеріалів.

Вплив магнетного поля на механічні властивості феромагнетних матеріалів вивчається від 1950-х років. Не менш давніми є і дослідження впливу водню на механічні властивості цих матеріалів. Наприклад, встановлено, що дефекти кристалічної структури впливають на параметри кривої гістерезису, а тому пластична деформація чи втома також можуть змінювати ці параметри. Ефект Баркгаузена (ЕБ), який залежить від взаємодії між доменними стінками і неоднорідностями кристалічної ґратки, теж чутливий до пластичної деформації та інших механічних властивостей металу [1]. Але з дефектами структури також взаємодіє і водень, змінюючи енергетичні параметри цих дефектів, що не може не відобразитися на характеристиках пластичності чи шумів Баркгаузена.

У літературі відомі дослідження, де вивчали вплив абсорбованого водню на магнетні властивості матеріалів, однак вони присвячені, здебільшого, новітнім матеріалам спеціального призначення. Що стосується конструкційних матеріалів із феромагнетними властивостями, то в літературі, за винятком досліджень, проведених у Фізико-механічному інституті НАН України [2, 3], не знаходимо джерел про вплив їх наводнювання на процеси перемагнечування, зокрема на такі його прояви, як ЕБ та магнетоакустична емісія (МАЕ). З огляду на вище сказане та на швидкий розвиток акустико-емісійної діагностики як у ділянці фундаментальних досліджень, так і її інструментальної бази, виникає мотивація для даних досліджень – встановлення впливу водневого чинника на параметри МАЕ.

Кількісне оцінювання одиничного об'ємного стрибка 90°-стінки домену. Феноменологічні підходи до пояснення особливостей генерування МАЕ розглядали раніше [4–6]. Вони враховують рух доменних стінок та утворення і зростання зародків перемагнечування. Більшість експериментів виконано на полікристалічних сталевих зразках, нікелі, армко-залізі, кременистому залізі та сплавах залізо–нікель. Для цього використовували резонансні перетворювачі АЕ за динамічного режиму перемагнечування стрижневих зразків у діапазоні частот 20...100 Гц. Реєстрували швидкість рахунку та амплітуду сигналу МАЕ, залежно від амплітуди поля перемагнечування, зовнішніх механічних напружень, температури відпалу, твердості, розмірів включень та відстані між ними. Встановлено, що сигнал МАЕ зростає зі зменшенням розтягувальних напружень та збільшенням розміру зерна (за винятком нікелю, де він навпаки, зменшується). Швидкість рахунку у багатьох випадках для полікристалічних матеріалів зростала зі збільшенням зовнішніх розтягувальних зусиль. Крім того, експерименти свідчать, що МАЕ виникає переважно під час стрибкоподібного руху доменних стінок, де вектори намагніченості неколінеарні [4, 6].

Щоб проаналізувати компоненти вектора переміщень, а відтак і сигнали МАЕ, зумовлені стрибками доменних стінок внаслідок ЕБ, припустимо, що певний об'єм тіла, а саме той, де відбуваються ці стрибки, є об'ємним джерелом трансформаційних (без прикладання зовнішніх механічних напружень) деформацій [7], викликаних магнетострикцією. Пружні переміщення у тілі через раптове виникнення такого об'ємного джерела можна оцінити, використавши підхід, розроблений Ешелбі [8]. У праці [9] цей спосіб узагальнено для динамічної задачі збудження МАЕ. Тут для побудови наближеної моделі випромінювання пружних хвиль, викликаних МАЕ, припускали, що АЕ генерують області біля доменних стінок (область, обведена кружком на рис. 1, *а*), коли магнетне поле прикладене вздовж осі *Oz*. Вважали, що область, в якій доменна структура перебудовується і яка внаслідок

магнетострикційного ефекту є джерелом МАЕ, початково має сфероїдальну форму з півосями $a1$ і b ($a1 > b$), а магнетострикційна зміна області перемагнечування симетрична відносно центра – точки O (рис. 1, *б*).

На основі вище сказаного у праці [9] отримано таку залежність для оцінки компоненти u_r вектора переміщень у полярній системі координат r, θ (кут θ відраховуємо від площини xOz (рис. 1, *б*), яка відповідає поширенню поздовжньої пружної хвилі, спричиненої зміною доменної структури у феромагнетику внаслідок ЕБ):

$$u_r \approx \frac{\lambda + 2\mu\cos^2\theta}{4\pi\rho c_1^3 r}\varepsilon_{zz}\frac{d}{dt}\left[\Delta V\left(t - r/c_1\right)\right], \qquad 1)$$

де λ і μ – сталі Ламе; r – густина середовища; ε_{zz} – компонента тензора деформацій; c_1 – швидкість поздовжньої хвилі, ΔV – зміна об'єму області перемагнечування внаслідок магнетострикції.

У праці [9] також отримано співвідношення для максимальних значень переміщень:

$$u_{\max} \sim \lambda_s I_s^{-1} I\left(\lambda + 2\mu\cos^2\theta\right)\dot{V}\Big/\left(4\pi\rho c_1^3 r\right), \qquad (2)$$

де λ_s – константа магнетострикції; I – намагніченість; I_s – намагніченість насичення; $\dot{V}$ – похідна за часом зміни об'єму області перемагнечування.

Із залежності (2) випливає, що амплітудні значення сигналу МАЕ пропорційні до трансформаційних деформацій (множник $\lambda_s I/I_s$) та до швидкості зміни об'єму області перемагнечування $\dot{V}$. Цей результат експериментально підтверджено в працях [5, 6], де на підставі аналізу зареєстрованих сигналів МАЕ для амплітудних значень встановлено аналогічну залежність.

Як показали розрахунки і експериментальні дослідження МАЕ та манетострикції, амплітудне зна-чення одиничного стрибка для сталі 30 приблизно становить $3{,}47\cdot10^{-14}$ м, а для нікелю – $1{,}28\cdot10^{-12}$ м, що є достатнім для їх виявлення сучасними п'єзоперетворювачами пружних хвиль МАЕ. Якщо феромагнетне тіло наводнене, то в отриманих залежностях (1), (2) потрібно вважати, що величини λ_s і V є функціями концентрації водню C, тобто $\lambda_s = \lambda_s(C)$ і $\dot{V} = \dot{V}(C)$.

Розроблення магнетоакустичної вимірювальної системи. На підставі досліджень структури та оцінки статистичних властивостей сигналів МАЕ створена магнетоакустична вимірювальна система МАЕ-1Л, яка призначена для розв'язання задачі відбору та обробки інформації, представ-леної сигналами МАЕ, які виникають під час збудження стрибків Баркгаузена у феромагнетику зовнішнім змінним магнетним полем.

Структурна схема розробленої магнетоакустичної вимірювальної системи МАЕ-1Л наведена на рис. 2. Вона містить вимірювальний канал, який включає в себе п'єзоелектричний перетворювач, вихід якого з'єднаний з входом *1* попереднього підсилювача *2*, смуговий фільтр *3*, основний підси-лювач з програмно керованим коефіцієнтом підсилення *4*. До складу системи входять також блок аналого-цифрового перетворювача (АЦП) *5*, блок опера-тивної пам'яті *6*, блок дискримінації та відстежування сигналу АЕ *7*, блок управління *8*. Для збудження сигналу МАЕ у феромагнетних матеріалах додатково розроблені відповідні технічні вузли, які виконані як генератор сигналу перемагнечення *9*, вихідний силовий блок генератора *10* з виходами *11, 12*, блок вимірювання струму перемагнечення *13*. Зв'язок з персональним комп'ютером (ПК) здійснюється через інтерфейс *14*, *15* – вхід зовнішньої синхронізації системи, *16* – автономний блок живлення.

У блоці *2* перетворений електричний сигнал МАЕ підсилюється, а потім фільтрується з використанням смугового активного фільтра Баттерворта другого порядку *3*, налаштованого на діапазон робочих частот у смузі від f_H = 10 кГц до f_B = 500 кГц. Такий вибір обумовлений тим, що на низьких частотах до 10 кГц високий рівень фонових акустичних завад, а на високих частотах – сильне заникання пружних хвиль у досліджуваних об'єктах.

Далі відфільтрований сигнал надходить на вхід основного підсилювача *4*, де остаточно підсилюється до необхідного амплітудного рівня. Для формування керуючої напруги в діапазоні 0–2,5 В використано 4-канальний 8-бітний цифро-аналоговий перетворювач (ЦАП). Керуючий код записується програмно у відповідні внутрішні регістри мікросхеми.

Функціонування системи забезпечує блок управління *8*. Основні режими та параметри роботи системи задаються програмно з ПК шляхом запису в блок *8* відповідної керуючої інформації. У залежності від вибору вимог оператора система може функціонувати у двох режимах: асинхронному та синхронному. Асинхронний режим відповідає ситуації, коли проводяться експериментальні дослідження в області фізики та меха-ніки руйнування конструкційних матеріалів методами МАЕ. У такому випадку моменти поя-ви окремих імпульсів МАЕ випадково розподілені у часі [10] внаслідок чого виникає задача виявлення сигналу на фоні завад.

Діаграма імпульсів в окремих точках під час функціонування магне-тоакустичної вимірювальної системи МАЕ-1Л в асинхронному режимі наведена на рис. 3. У цьому режимі система працює так. Підсилений сигнал

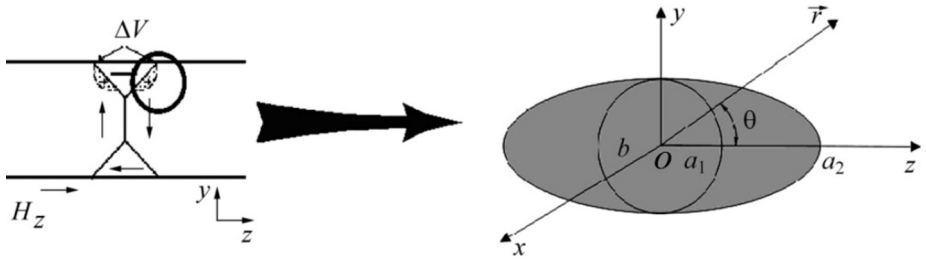


Рис.1. Схема області випромінювання МАЕ (а) та модель об'ємного джерела випромінювання (б).

з виходу основного підсилювача *4* (рис. 3, *а*) надходить на вхід блока дискримінації та відстежування сигналу МАЕ *7*. Блок здійснює порівняння амплітуди сигналу з порогом U_n дискримінації, який задається програмно, найчастіше виходячи з умови перевищення ним рівня акустичних та електричних шумів. Для дискримінації використовується відповідний компаратор. У момент перевищення сигналом встановленого порогу спрацьовує схема порівняння і на її виході з'являється імпульс (рис. 3, *б*).

За момент появи імпульсу МАЕ t_i приймається момент перевищення сигналом порогового рівня. На виході блоку *7* з'являється імпульс (рис. 3, *в*) початок якого збігається з моментом t_i. Він поступає на один із входів блоку управління *8*, який дає дозвіл на роботу блоку АЦП *5*.

Величину об'єму вибірки N_s і період дискретизації T_s задають програмно, виходячи із апріорних значень *l*min (мінімальна відстань від перетворювача до поверхні відбиття), f_B [11]. Відповідно, час роботи АЦП дорівнює $\Delta t_s = N_s T_s$ (рис. 3, *г*). Це дозволяє оптимізувати об'єм даних, що запам'ятовуються, без втрат вимірювальної інформації, при цьому коефіцієнт компресії об'єму даних $k_c = 1/(nN_sT_s)$, де n – інтенсивність актів МАЕ [12].

Із метою узгодження частоти дискретизації та швидкості вводу даних у ПК через його паралельний порт дані, що оцифровують, попередньо записують у блок оперативної пам'яті *5*. Із блока *6* дані з меншою швидкістю через інтерфейс *14* поступають в оперативну пам'ять ПК. Ознакою факту реєстрації системою сигналу МАЕ і його дискретизації для комп'ютера є одиничний стан тригера "Data" у блоці управління *8*.

Після виділення моменту появи імпульсу, важливо встановити момент закінчення імпульсу, щоб виключити можливість реєстрації несправжніх імпульсів внаслідок вимірювання коливань всередині окремого імпульсу, а також мінімізації пропусків корисної інформації [11, 12].

Відстеження імпульсу МАЕ в блоці *7* здійснюється з використанням критерію $\vartheta_i \le k\vartheta_{i-1}$, тобто значення періоду поточного коливання Ji в імпульсі порівнюють зі значенням попереднього періоду, помноженого на коефіцієнт k, більший за одиницю. Якщо нерівність виконується, то вважається що імпульс не закінчився і навпаки – у протилежному випадку. Що більше k, то менша ймовірність прийняття хибного рішення про закінчення сигналу МАЕ. У цьому блоці забезпечується низький рівень значимості похибки першого роду [12].

Відстежування імпульсу МАЕ відбувається аж до його закінчення протя-гом інтервалу часу *T*М (рис. 3, *д*), після чого робота блока управління *8* блокується. У момент закінчення відстежування імпульсу МАЕ відбувається апаратне розблокування блоку *8* імпульсом, пов'язаним із цим моментом часу (рис. 3, *е*). У такому стані система готова до реєстрації чергового імпульсу МАЕ.

Синхронний режим роботи системи застосовується у випадках, коли для експериментальних досліджень використовується метод МАЕ, яка виникає під час перемагнечення феромагнетиків. Перемагнечення здійснюється періодично в часі, а тому апріорі відомий інтервал часу, протягом якого можлива поява сигналу МАЕ. У цьому режимі система працює синхронно з роботою генератора сигналу перемагнічування *9*, який генерує сигнал синусоїдної форми.

Блок інтерфейсу *14* забезпечує зв'язок апаратної частини системи з ПК, який здійснює управління експериментом, ввід та збереження даних, їх подальшу обробку за відповідними алгоритмами та візуалізацію результатів. Вхід зовнішньої синхронізації *15* використовується, коли перемагнечування феромагнетика здійснюється зовнішнім незалежним генератором.

Основні технічні характеристики розробленої системи такі: коефіцієнт підсилення попереднього підсилювача – 40 дБ, максимальний коефіцієнт підсилення основного підсилювача сигналу МАЕ – 100 дБ, зміна коефіцієнта підсилення основного підсилювача – здійснюється програмно з кроком 0,4 дБ, зміна порогу дискримінації сигналу МАЕ – здійснюється програмно з кроком 10 мВ, смуга пропускання пасивного смугового фільтра каналу МАЕ – 10…500 кГц, об'єм однократної вибірки сигналу МАЕ – задається програмно з верхньою межею 64 Кбайт,

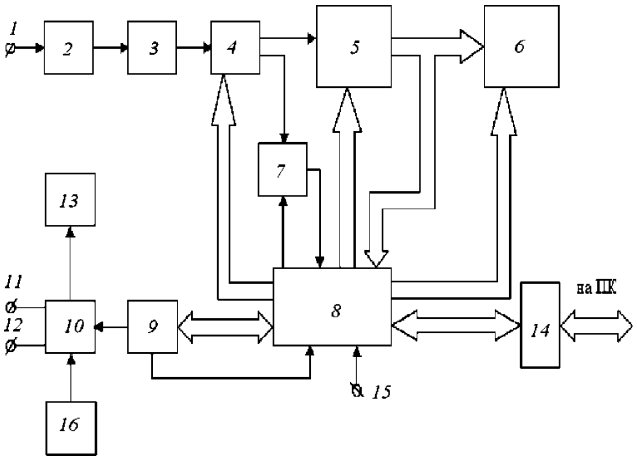


Рис. 2. Структурна схема магнетоакустичної вимірювальної системи МАЕ-1Л.

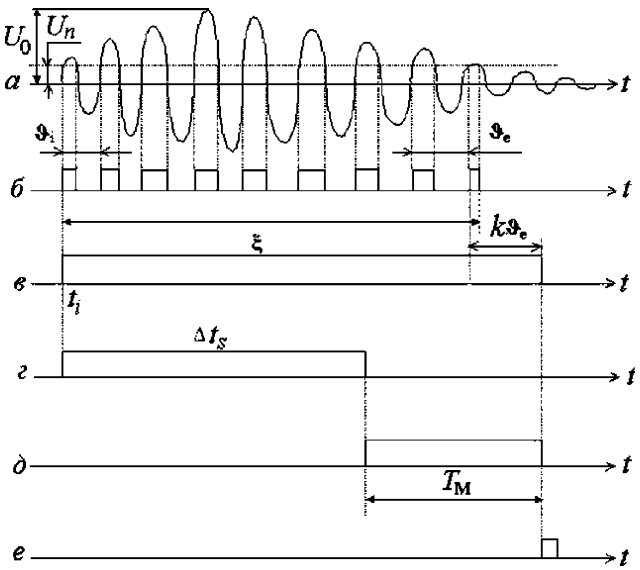


Рис. 3. Часова діаграма імпульсів керування в окремих точках магнетоакустичної вимірювльної системи МАЕ-1Л в асинхронному режимі.

частота дискретизації сигналу МАЕ – 0,015625; 0,03125; 0,0625; 0,125; 0,25; 0,5; 1; 2 МГц, розрядність АЦП каналу МАЕ – 8, режими живлення – автономне джерело, частота сигналу генератора перемагнечування – 0,5…100 Гц, амплітуда сигналу генератора перемагнечування – 0…2×36 В, максимальний струм генератора перемагнечування – 2 А, розрядність ЦАП генератора перемагнічування – 12.

На рис. 4 показано загальний вигляд блоків апаратури для збудження, відбору, реєстрації та обробки сигналу МАЕ. До її складу входять: магнетоакустична вимірювальна система МАЕ-1Л – *1* з автономним блоком живлення БЖ МАЕ-1Л – *2*, попередній підсилювач – *3* з п'єзоелектричним перетворювачем – *4*, накладний електромагнет – *5*.

Дослідження МАЕ в наводнених з газової фази феромагнетних матеріалах. Наводнювання здійснювали з газової фази, використовуючи пластинчаті зразки розмірами 240×30×2 мм^3, виготовлені з ферито-перлітної сталі 15 з високим вмістом α–Fe, а також зразки з нікелю. Під час їх перемагнечування вимірювали суму амплітуд сигналів МАЕ до і після наводнювання. Перед наводнюванням встановлювали оптимальну частоту перемагнечування, якою виявилась частота f = 9 Гц.

Зразки наводнювали у спеціально виготовленій камері у середовищі газоподібного водню за підвищеної температури. Методика передбачала очищення газоподібного водню від пари та твердих домішок, а також можливість вентиляції камери інертним газом перед проведенням випробувань.

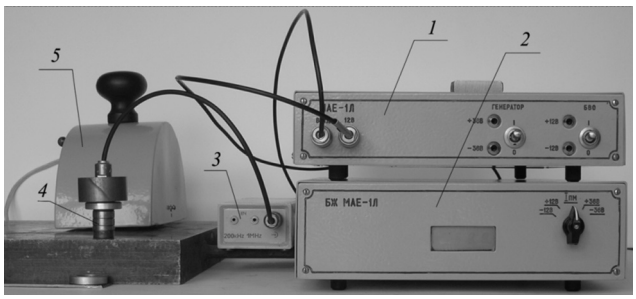


Рис. 4. Магнетоакустична вимірювальна система МАЕ-1Л.

Ураховуючи теоретичні дані, режими наводнювання вибрано так, щоб максимально наблизити концентрацію водню у металі до реальної, яка є у напрацьованих феромагнетних конструкційних матеріалах (0,5–2,0 ppm), що мають тривалий час експлуатування. Після завершення навод-нювання зразки повторно випробовували у соленоїді для наступного порівняння залежностей параметрів сигналів МАЕ від зміни амплітуди напруженості магнетного поля та рівня наводнювання зразків.

Щоб з'ясувати, як впливає концентрація водню на параметри сигналів МАЕ, зроблено серію експериментів, де зразки наводнювали до різних концентрацій. Кількість водню в них визначали експериментально методом вакуумної екстракції в ІЕЗ ім. Є.О. Патона НАН України.

Магнетоакустичні випробування зразків, наводнених з газової фази, полягали у встановленні залежностей суми амплітуд сигналів МАЕ від зміни амплітуди напруженості магнетного поля для ненаводнених та наводнених пластин. Такі залежності для сталі 15 наведено на рис. 5, *а*.

Із результатів видно, що сума амплітуд сигналів МАЕ зростає з підвищенням значення амплітуди напруженості зовнішнього магнетного поля H, відо-бражаючи динаміку зміни доменної структури металу, хоч зменшення залежності УAi від напруженості поля за високих рівнів намагнечуваності тут не означає магнетного насичення феромагнетика, а є лише артефактом обробки сигналів МАЕ. Очевидним також є факт збільшення суми амплітуд сигналів МАЕ після термічної водневої обробки сталевих зразків: параметр ΣA_i збільшується на 20–60% залежно від рівня амплітуди напруженості магнетного поля H.

Аналогічні експерименти проведено і на нікелевих зразках. На рис. 5, *б* показано залежність суми амплітуд сигналів МАЕ від зміни амплітуди напруженості магнетного поля для ненаводненої і наводненої нікелевої пластини за частоти перемагнечування f = 9 Гц. На відміну від сталевих нікелеві зразки проявляють зниження суми амплітуд сигналів МАЕ після їх термообробки в атмосфері газоподібного водню.

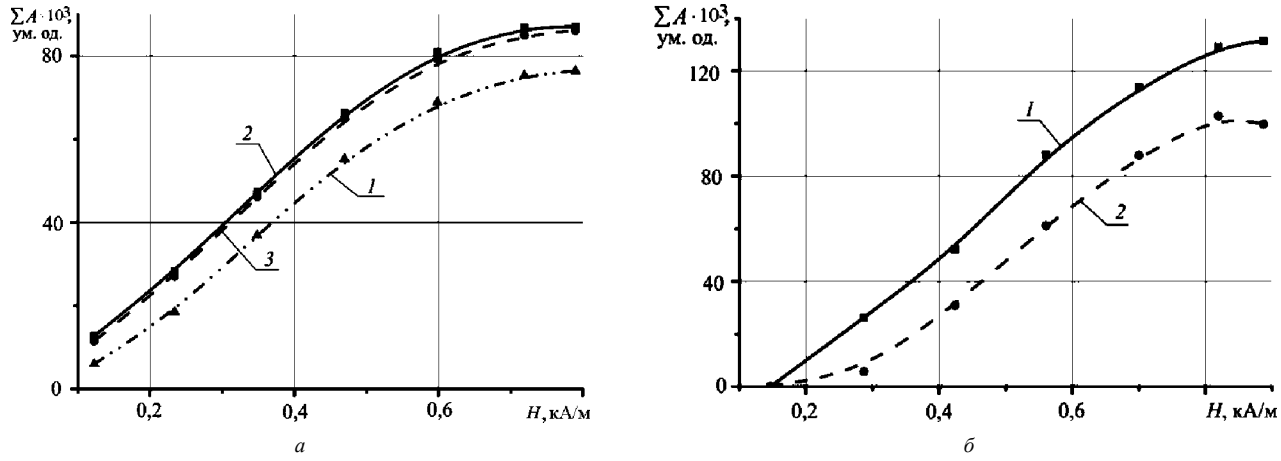


Рис. 5. Залежність суми амплітуд сигналів МАЕ від зміни амплітуди напруженості магнетного поля до (1) і після (2) наводнювання за частоти перемагнечування* f *= 9 Гц:* а *– для пластин зі сталі 15;* б *– для нікелевої пластини.

Таким чином встановлено, що сума амплітуд сигналів МАЕ зростає з підвищенням амплітуди напруження магнетного поля та концентрації водню у феромагнетному матеріалі на основі заліза, але має зворотну залежність від концентрації водню для нікелю. Тут слід зазначити, що йдеться про залишковий водень, що утримується у "пастках", себто неоднорідностях мікроструктури, а не про дифузійно рухливий водень, переважаюча кількість якого за час від наводнювання до вимірювання його концентрації в металі десорбує зі зразків.

Оскільки наводнювання з газової фази відбувається за підвищених температур, які можуть спричинити зміну поля внутрішніх напружень металу чи навіть його мікроструктури, або щонайменше субмікроструктурні особливості, нами проведено серію експериментів, у яких порівнювали вплив атмосфери під час термообробки зразків, використовуючи крім водню такі інертні гази, як гелій та аргон. Обидва ці гази, а особливо аргон мають більші діаметри атомів і набагато стійкішу електронну оболонку, ніж водень, а тому їхні граничні концентрації в металі та коефіцієнти дифузії (особливо аргону) суттєво нижчі, ніж для водню. Тому, із практичного погляду, якщо термообробка в атмосфері газоподібного водню означає наводнювання металу, то аналогічна термообробка в атмосфері аргону означає просто відпал. Залежності $\Sigma A_i = f(H)$ для зразків, термооброблених в атмосферах водню, гелію та аргону представлено на рис. 6.

З отриманих результатів можна зробити висновок, що процес термообробки в інертній атмосфері має несуттєвий вплив на підвищення інтенсивності МАЕ, що можна пояснити релаксаційними процесами та зниженням рівня залишкових напружень у металі, а відтак і зниженням магнетокристалічної анізотропії. Однак тільки цим неможливо пояснити значно вищу інтенсивність МАЕ у зразку, наводненому в атмосфері газоподібного водню.

Дослідження МАЕ в наводнених електролітично феромагнетиках. Метою досліджень було встановлення кореляцій між параметрами електролітичного наводнювання вуглецевої сталі та параметрами сигналів МАЕ. Якщо такі кореляційні залежності існують, то вони могли б стати основою нового неруйнівного методу виявлення фізичних змін у матеріалах, спричинених абсорбованим воднем, тобто технічного діагностування їх стану.

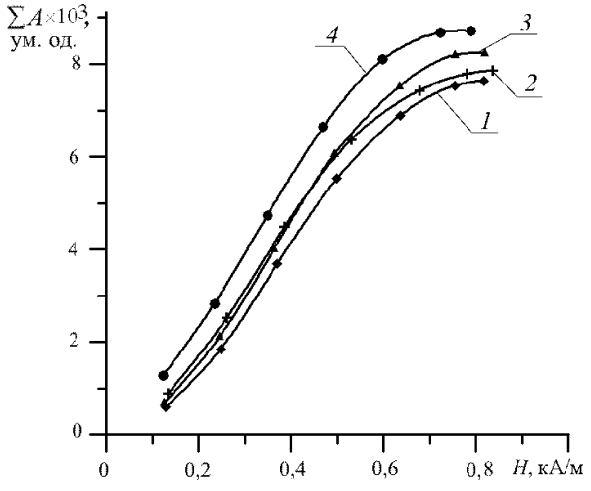


Рис. 6. Залежності суми амплітуд сигналів МАЕ від амплітуди напруженості магнетного поля H для сталевої пластини товщиною 2 мм за частоти перемагнічування f = 9 Гц: 1 – перед термообробкою, 2 – термообробленої в атмосфері Ar, 3 – термообробленої в атмосфері He, 4 – термообробленої в атмосфері H_2

Досліджували циліндричні зразки діаметром 12 мм довжиною 260 мм, виготовлені зі сталі 15. Зразок розташовували у соленоїді. Обмотка соленоїда через підсилювач та систему вимірювання струму була приєднана до цифрового генератора напруги, керованого комп'ютером. Електролізер наповнювали 0,1 н. розчином NaOH та встанов-лювали платиновий анод, коаксіально з соленоїдом та зразком. Для генерування водню анод і катод (досліджуваний зразок) підключали до стабілізованого джерела струму. До одного із кінців зразка приєднували первинний п'єзокерамічний перетворювач, який перетворював пружні коливання поверхні металу в електричний сигнал. Через попередній підсилювач цей сигнал надходив на вхід інформаційно-вимірювальної системи МАЕ-1Л [3]. Пружні хвилі МАЕ, що спричинювали переміщення поверхні металу, виникали внаслідок стрибкоподібного переміщення доменних стінок під час перемагнечування сталі у змінному магнетному полі, головним чином від стрибків стінок, що розділяють 90° домени [2]. Динаміка переміщень доменних стінок може відображати дефектність структури металу і залежати від кількості абсорбованого водню, яка, у свою чергу, залежить від струму електролізу. З урахуванням цього вивчали залежності параметрів сигналів МАЕ від: *а* – величини катодного струму через поверхню зразка; *б* – напруженості магнетного поля та *в* – часу наводнювання.

На рис. 7 наведено апроксимацію залежностей параметра ΣA_i від амплітуди напруженості перемагнечуючого поля H та умов наводнювання. Апроксимуючи параболічно залежності ΣA_i від H методом найменших квадратів, отримуємо коефіцієнти кореляції в межах R^2 =0,9982...0,9999. Параболічний характер залежностей означає, що під час проведення експериментів рівень індукції не досягав насичення феромагнетика, а, отже, головним джерелом пружних хвиль МАЕ є стрибкоподібні переміщення 90° доменних стінок внаслідок зміни напрямів векторів намагнеченості від однієї осі О.Ц.К. кристалу Fe до іншої. Зауважимо, що початки кривих параболічного типу розташовані відразу над рівнем зареєстрованих шумів $\Sigma A_i = 58 \pm 1$ в.о. (відносних одиниць) у межах розкиду експериментальних даних.

Як видно з рис. 7, за умов електролітичного наводнювання феромагнетика інтенсивність сигналу МАЕ суттєво збільшується, особливо для катодних струмів наводнювання 50 мА і більше. Однак, у даних експериментах зростання інтенсивності МАЕ з величиною катодного струму зафіксоване у послідовності 25→100→150→50 мА, тобто несистематичне, відображаючи, мабуть, одночасний вплив кількох взаємоконкуруючих чинників. Застосування струму наводнювання величиною 25 мА дає лише незначне зростання інтенсивності сигналу МАЕ над рівнем, що генерується перед включенням катодного струму, тобто перед процесом наводню-вання. Тому, з

огляду на досить високу відтворюваність сигналів МАЕ для вихідних зразків (перед початком наводнювання), цей струм можна вважати межею чутливості методу для катодного наводнювання металу.

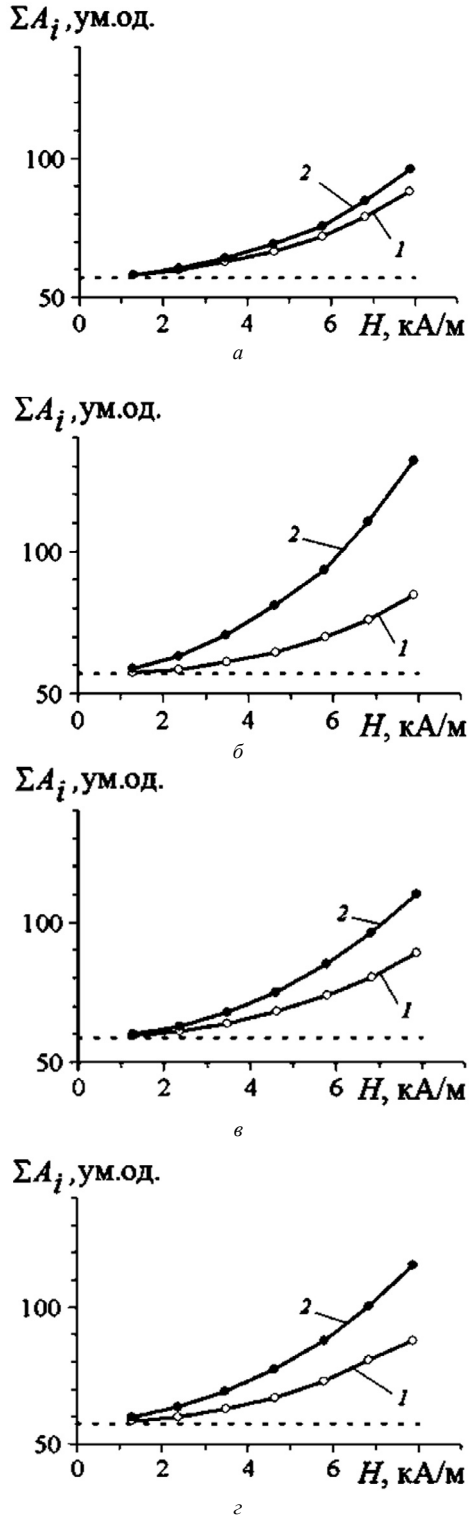


Рис. 7. Вплив напруженості перемагнечуючого поля H на параметр УАі для зразків перед (крива 1) та після електролітичного наводнювання тривалістю 1,8 кс (крива 2) струмом 25 мА (а), 50 мА (б), 100 мА (в), та 150 мА (г). Рівень шуму зображень пунктиром.

В іншій серії дослідів, представлених на рис. 8, вивчали часову зміну параметра ΣA_i після включення катодного струму наводнювання зразка для різних значень катодних струмів, причому амплітуда перемагнечуючого поля для всіх випадків була однаковою $H = 6{,}8$ кА/м. У момент включення $t = 0$, значення параметра ΣA_i перебувало в межах 76,6...80,6 в.о, а вже через 0,4–0,8 кс досягало свого максимального значення. Причому тривалість перехідного процесу збільшувалась із величиною струму. Зауважимо, що для катодного струму 25 мА впродовж перших 0,47 кс рівень сигналу МАЕ незмінний, аналогічно до сигналу, отриманого за відсутності катодного наводнювання. Відтак ΣA_i поступово наростає, досягаючи стаціонарного значення через ~2,0 кс після включення струму. Із підвищенням величини струму, час наростання параметра ΣA_i до стаціонарного рівня зменшується. Водночас підкреслимо, що відтворюваність рівня стаціонарного сигналу МАЕ погіршується, що збігається з результатами, наведеними на рис. 7. Більше того, для струму $I = 150$ мА ΣA_i досягає свого максимального значення (в момент $t = 0{,}58$ кс), після чого рівень сигналу дещо зменшується.

Затримка процесу наростання ΣA_i після включення катодного струму, очевидно, зумовлена відновленням поверхневих оксигідроксидів та створенням умов високої активності атомарного водню на поверхні металу. Час, необхідний для досягнення стаціонарного рівня сигналу МАЕ, є суттєво коротшим від того, який потрібно для наводнювання об'єму зразка діаметром 12 мм. Це може означати, наприклад, що лише приповерхневі шари металу є відповідальні за наростання сигналу МАЕ, або ж вступає в дію інше явище, яке пригнічує рівень сигналу. Відомо [2], що сигнал МАЕ суттєво знижується за умов пружного деформування заліза через магнетокристалічну анізотропію та під час пластичного деформування внаслідок збільшення дефектності структури металу.

Отримані результати свідчать про чутливість методу МАЕ до процесу електролітичного наводнювання сталі, створюючи підстави для подальших досліджень, в ході яких необхідно знайти відповіді на такі питання:

а) чому ΣA_i змінюється несистематично зі зростанням катодного струму і чому для великих катодних струмів ΣA_i переходить через максимум, а потім повільно зменшується, тоді як такої тенденції не спостерігається для низькострумових режимів наводнювання?

б) як корелюють між собою параметри сигналів МАЕ та концентрація водню в металі та які порогові значення концентрації водню можуть бути виявлені методом МАЕ?

в) які повинні бути параметри змінного магнетного поля для досягнення максимальної чутливості методу МАЕ до абсорбованого металом водню?

Тут необхідно звернути увагу на те, що використані густини катодних струмів для електролітичного наводнювання металу (0,4–2,4 мА/см^2), є на перший погляд низькими, оскільки їх можна порівняти зі струмами катодного захисту підземних чи підводних металоконструкцій. З іншого боку такі струми можуть бути небезпечними, оскільки саме робота катодного захисту за певних умов зумовлює формування агресивного карбонат-бікарбонат-

ного середовища під відшарованим захисним покриттям магістральних газо- і нафтогонів, зумовлюючи корозійне розтріскування останніх. Крім того, блукаючі струми можуть спричинити подібні густини струмів на поверхнях

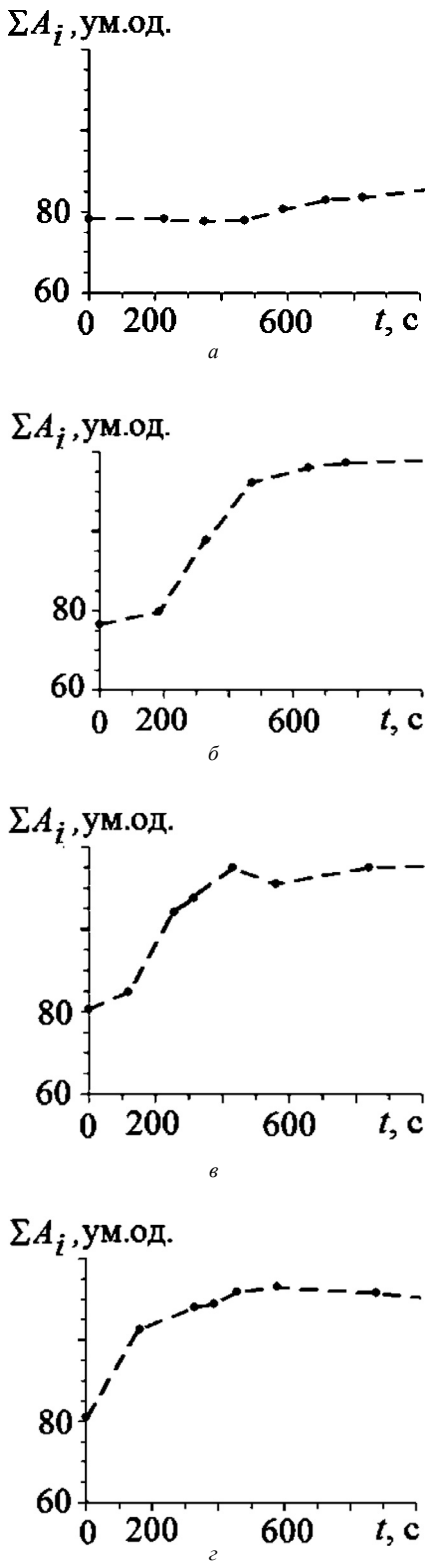


Рис. 8. Залежність від часу* t *параметра* ΣA_i *за електролітичного наводнювання струмом 25 мА (а), 50 мА (б), 100 мА (в), та 150 мА (г).

труб, які працюють в локальних газо- і водорозподільчих мережах. Подібні значення катодних струмів можуть бути викликані також роботою гальванопар, макро- та мегакомірками, що утворюються у великого розміру металоконструкціях, які в різних ділянках зазнають суттєво різних фізичних та хімічних впливів (температура, концентрація окислювачів, пористість ґрунту, природа контактуючих рідин тощо). Зазначені густини струмів практично не впливають на короткочасні властивості матеріалів, але впродовж тривалого експлуатування за наявності механічного та термічного циклювання можуть зумовлювати деградування міцнісних характеристик конструкційних матеріалів. Якщо метод МАЕ є чутливим до таких рівнів катодних струмів, то це відкриває перспективи його застосування для виявлення передумов, які ведуть до прискореного руйнування феромагнетних матеріалів.

Оскільки для усіх процесів, що пов'язані із абсорбцією металом водню, суттєвим є стан поверхні металу, то слід розглянути деякі аспекти впливу поверхні для випадку застосування методу МАЕ за умов електролітичного наводнювання металу. По-перше, ступінь намагнечу-вання феромагнетиків залежить від глибини, тобто є найвищою у приповерхневих шарах і згасає експоненціально із глибиною. Це означає, що МАЕ більше проявляється у приповерхневому об'ємі металу, глибина якого обернено пропорційна кореню частоти магнетного поля. З іншого боку, зі зниженням частоти (коли збільшується глибина промагнечування) кількість акустичних хвиль, які генеруються в цьому об'ємі за одиницю часу, зменшуються, а тому існує оптимальна для кожного налаштування частота пере-магнечування, за якої потужність сигналу МАЕ найвища, а отже метод стає найчутливішим [2].

По-друге, поверхня металу може бути акустично "активнішою" ніж його об'єм, оскільки поверхневі хвилі Релея і Лява можуть переносити вищу енергію ніж поздовжні хвилі. Хоча перерозподіл потужностей різних типів хвиль дуже залежить від геометричних характеристик досліджуваного об'єкту, густини матеріалу, його механічних характеристик, поля напружень, в будь-якому випадку вклад поверхневих типів хвиль є дуже суттєвим.

По-третє, існує зворотній ефект – вплив поверхневих пружних хвиль на кінетику всіх стадій хімічних та електрохімічних процесів, що відбуваються на поверхні металу, зокрема процесів передачі електрона, дисоціації багато-атомних утворень (молекул, іонів, в тому числі гідратованих), рекомбінації (утворення молекулярного водню), а також дифузійних процесів, в тому числі й дифузії водню у приповерхневих шарах металу.

По-четверте, приповерхневі шари металу є місцями максимальних залишкових напружень, спричинених впродовж історії виготовлення зразка, або зумовлених абсорбованим воднем. Якщо водень впливає на поле напружень у приповерхневих шарах, то це може вплинути на інтенсивність пружних хвиль, що генеруються в процесі перемагнечування металу, як це було встановлено раніше [2].

Звичайно, важливим також є стан об'єму металу, включно з хімічним і фазовим складом на макро-, мікро- і нанорівні, анізотропними параметрами матеріалу (наприклад переважаюча орієнтація внаслідок литва, прока-

ту чи термообробки), розподілом дефектів, їхньою концентрацією тощо. Всі ці параметри повинні впливати на магнетні та акустичні властивості, а також на взаємодію водню з металом, а отже і на параметри сигналів МАЕ. Однак, для з'ясування цих впливів потрібно провести подальші дослідження.

Таким чином, за результатами проведення досліджень встановлено, що метод МАЕ чутливий до електролітичного наводнювання вуглецевої сталі. При цьому йдеться про дифузійно-рухливий водень, активність якого не викликає загрози за короткотривалого впливу, але може бути суттєвим чинником старіння конструкційних матеріалів у процесі довготривалого експлуатування.

Залежності суми амплітуд імпульсів сигналів МАЕ від напруженості поля перемагнечення мають параболічний характер для величин напруженості поля, що нижчі від рівня насичення феромагнетика. Для катодних струмів 50 мА і більше процес катодного наводнювання металу супроводжується суттєвим зростанням потужності сигналу МАЕ, хоч її залежність від величин струму несистематична. Катодний струм 25 мА (поверхнева густина 0,4 мА/см^2) зумовлює незначне зростання інтенсивності сигналів МАЕ, і тому подальше його зниження недоцільне з огляду на проблеми реєстрування корисного сигналу.

На загал можна стверджувати, що електролітичне наводнювання низьковуглецевих сталей також сприяє підвищенню інтенсивності сигналів МАЕ під час перемагнечення таких матеріалів, як і у випадку наводнювання з газової фази.

Таким чином, вважаємо встановленим фактом, що наявність водню підвищує МАЕ активність феромагнетиків.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

*1. Study of microstructure, mechanical properties, and magnetization process in low carbon steel bars by Barkhausen emission / D.H.L. Ng, K.S. Cho, M.L. Wong et al. // Materials Science and Engineering A. – 2003. – **358**. – P. 186–198.*

2. Назарчук З.Т., Андрейків О.Є., Скальський В.Р. Оцінювання водневої пошкодженості феромагнетиків у магнетному полі. – К. : Наук. Думка, 2013. – 272 с.

3. Назарчук З.Т., Скальський В.Р., Почапський Є.П. Технології відбору та опрацювання низькоенергетичних діагностичних сигналів. – К. : Наук. думка, 2014. – 304 с.

*4. Рудяк В.М. Эффект Баркхаузена // Усп. физ. наук.– 1970. – **111**, № 3. – С. 429–462.*

*5. Shibata M., Ono K. Magnetomechanical acoustic emission – a new method of nonde-structive stress measurement // NDT International. – 1981. – **14**. – P. 227–234.*

*6. Barkhausen effect and acoustic emission in a metallic glass – preliminary results / R.L. Sбnchez, M.I.L. Pumarega, M. Armeite et. al. // Review of Quantitative Nondestructive Evaluation, ed. by D.O. Thompson and D. E. Chimenti. – 2004. – **23**. – P. 1328–1335.*

7. Аки К., Ричардс П.К. Количественная сейсмология: теория и методы. – М. : Мир, 1983.– Т. 1. – 519 с.

8. Eshelby J.D. The determination of the elastic field of an ellipsoidal inclusion and related problems // Proc. Roy. Soc. London. – 1957.– A241. – P. 379–396.

*9. Кількісна оцінка стрибків Баркгаузена за сигналами магнетоакустичної емісії / В.Р. Скальський, О.М. Сергієнко, В.Б. Михальчук, Р.І. Семегенівський // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2009. – **45**, № 3. – С. 67–75.*

10. Скальський В.Р., Коваль П.М. Акустична емісія під час руйнування матеріалів, виробів і конструкцій. – Львів: СПОЛОМ, 2005. – 396 с.

11. Пат. №92537 UA, G01N29/04, G01N29/14. Спосіб відбору інформативного сигналу акустичної емісії /Скальський В.Р., Назарчук З.Т., Почапський Є.П., Клим Б.П., Толопко Я.Д., Сулим Р.І.; Опубл. 10.11.2010. – Бюл. № 21.

12. Instrumentation for magnetoacoustic emission diagnostics of ferromagnetic materials // V. Skalsky, E. Pochapskyy, B. Klym, S. Hirnyj, Ya. Tolopko, P. Dolishniy // Вісник ТНТУ. – 2011. – Спецвипуск. – Ч. 2. – С. 82–88.

ВПЛИВ ФАЗОВИХ ТА СТРУКТУРНИХ СТАНІВ НА ВОДНЕВО-СОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ГЕТЕРОФАЗНИХ СПЛАВІВ СИСТЕМИ Ti-Zr-Mn-V

Вступ

Гідриди – клас сполук, що володіють низкою унікальних властивостей, які й обумовлюють їх широке використання у різних галузях народного господарства [1, 2]. Прогрес у дослідженні процесів взаємодії металів із воднем вже зараз дозволяє підбирати для вирішення конкретних технічних завдань цілком певні гідриди із заданими характеристиками – температурою та тиском синтезу і розпаду, термодинамічними та кінетичними характеристиками процесів гідридоутворення, сорбційною і реверсивною ємностями та швидкістю реакції з воднем.

На даний час найбільш використовуваними є сполука $LaNi_5$. Однак велика вага даного класу матеріалів робить проблематичним їх використання при створенні мобільних джерел енергії. У зв'язку з цим особливої актуальності набуває пошук нових, ефективних металевих композицій для акумулювання водню з використанням елементів більш легких, ніж РЗМ. Інтерметаліди касу AB_2 зі структурою фаз Лавеса володіють великим потенціалом, щоб замінити сполуку AB5 в якості акумуляторів водню. Так, інтерметаліди системи Ti-Zr-Mn вже при кімнатній температурі і тиску ~ 1,0-5,0 МПа поглинають значну кількість водню (~1,8–2,0 мас.%) без попередньої термообробки [3]. За даними [4,5] максимальна сорбційна ємність притаманна інтерметалідам, склад яких перебуває на нижній межі області гомогенності по марганцю. У роботі [6] доведено, що оптимальне співвідношення титану і цирконію, а також мінімальний вміст марганцю в інтерметаліді дозволили підвищити його сорбційну ємність до 2,28 мас.%.

Автори [7,8] встановили, що кращі кінетичні параметри та сорбційні властивості мають сплави, у яких з фазою Лавеса співіснує ОЦК – твердий розчин. У даних роботах запропонована нова концепція створення сплавів з високою водневої ємністю – "Laves phase-related BCC solid solution". Тверді розчини на основі Ti з ОЦК – структурою мають значну водневу ємність, навіть у порівнянні з широко вживаним $LaNi_5$. Тим не менш, вони ніколи не були комерційними через необхідність проведення попередньої термоактивації, низьку швидкість гідрування і значний робочий інтервал температур [9,10]. Однак, під час гідрування двофазного сплаву твердий розчин поводиться як співіснуюча з ним фаза Лавеса, демонструючи кінетику реакції практично ідентичну інтерметаліду.

У роботах [11–13] представлені наукові основи розробки нового класу матеріалів – акумуляторів водню, які являють собою природні композити, що утворюються при евтектичній кристалізації і складаються з фаз, яким притаманні високі сорбційні властивості. Так, використання евтектичних сплавів на основі системи Ti-Zr-Mn, що складаються з ОЦК твердого розчину β(Ti,Zr,Mn) з високою водневої ємністю і фази Лавеса $(Ti,Zr)Mn_{2-x}$, для якої характерні прийнятні при експлуатації робочі температури і легкість активації поверхні, призводить як до істотного збільшення сорбційної ємності, так і до поліпшення кінетичних і термодинамічних параметрів процесів гідрування і дегідрування за рахунок об'єднання переваг кожної з фаз. Крім того, завдяки механізму евтектичною кристалізації, в сплавах автоматично реалізується вимога мінімального вмісту марганцю в інтерметаліді і утворюється надзвичайно розгалужена система вільних від оксидних плівок міжфазних границь. При цьому, сорбційна ємність як в – твердого розчину, так і фази Лавеса $(Ti,Zr)Mn_{2-x}$ у складі евтектики перевищує їх ємність при індивідуальному гідруванні за тих же умов. Дослідження процесу наводнення евтектичного сплаву $Ti_{47,5}Zr_{30}Mn_{22,5}$ показали, що при тиску водню 0,5 МПа без попередньої термообробки, при кімнатній температурі можна отримати гідрид з ємністю 2,62 мас.% (62,6 ат.%) [11].

Водневу ємність та кінетичні параметри процесу гідрування фази Лавеса типу AB_2 (рівноважний тиск, температура сорбції та десорбції, швидкість реакції, плато тиску, умови активації) можна контролювати шляхом заміщення як компоненту В – у випадку системи Ti-Fe-Mn [14], так і компоненту А – у випадку системи Ti-Zr-Mn [6,12]. Однак, сорбційні властивості можливо поліпшити за рахунок легування не тільки фази Лавеса, а й β-твердого розчину. Титанові сплави з термодинамічно стійкою β-фазою можна одержати лише на основі таких систем, у яких легуючі елементи мають об'ємноцентровану кубічну гратку при кімнатній температурі й утворюють із β-титаном безперервний ряд твердих розчинів [15]. До таких елементів належать ванадій, молібден, ніобій, тантал. Ванадій при взаємодії з воднем утворює цілий ряд гідридів, у тому числі і з найбільшим вмістом, що відповідає стехіометричному складу VH_2. Також ванадію притаманна низька температура гідрування. Отже, легуючи титанові сплави ванадієм, можна очікувати поліпшення кінетичних параметрів знизивши температуру гідрування і не погіршуючи сорбційну ємність. При дослідженні процесів гідрування сплавів системи Ti-V [16] встановлено, що в інтервалі концентрацій ванадію 0,25–5 ат.% існує можливість отримання гідридів з підвищеною сорбційною ємністю H/Me 2,18 (4,28 мас.%) за рахунок зростан-

ня кількості дефектів кристалічної будови в результаті фазових перетворень $\delta \rightarrow \varepsilon \rightarrow \delta$. До того ж за даними [3,17,18] легування ванадієм покращує сорбційні властивості і інтерметалідів системи Ti-Zr-Mn.

Враховуючи, що ванадій є β – стабілізатором для титанових сплавів, а з цирконієм утворює фазу Лавеса типу AB_2, при частковій заміні компонентів евтектичного сплаву системи Ti-Zr-Mn має відбутися його розподіл між складовими евтектики, а в інтерметаліді – заміщення як компонентів А, так і компоненту В. Враховуючи результати досліджень процесів гідрування евтектики у системі Ti-Zr-Mn та надвисокої водневої ємності твердого розчину β(Ti,V), можна сподіватися на істотне підвищення концентрації поглинутого водню сплавами чотирикомпонентної системи Ti-Zr-Mn-V та поліпшення кінетичних параметрів процесів гідрування – дегідрування.

Метою даних досліджень є створення композиційних матеріалів з високою водневою ємністю, які не потребують попередньої термічної активації, а також, встановлення впливу гетерофазності системи та ступеню відхилення стану системи від рівноважного на сорбційну ємність та кінетику поглинання водню евтектичними сплавами системи Ti-Zr-Mn-V.

Матеріали та методи дослідження

За основу був узятий евтектичний сплав $Ti_{47,5}Zr_{30}Mn_{22,5}$. Принцип легування полягав у частковій заміні кожного з його компонентів на 2 та 5% ванадію. Сплави масою до 30 г виплавляли у лабораторній електродуговій печі із невитратним вольфрамовим електродом на охолоджуваному мідному поді шляхом шестиразового переплаву в середовищі очищеного аргону з використанням в якості вихідних компонентів титану йодідного, чистотою – 99,95%; цирконію йодідного – 99,975%; ванадію електролітичного – 99,9% та марганцю електролітичного – 99,9%. Хімічний склад сплавів перевіряли методом флуоресцентного рентгеноспектрального аналізу на спектрометрі VRA-30. Збіг з номінальним складом – в межах похибки вимірювань (± 0,03%).

Дослідження проводили на зразках у литому та відпаленому станах. Відпал здійснювали у печі СНВЛ-1.3.1/16М2 у вакуумі 10^{-3} Па при швидкості нагріву – 20 °С/хв. Температура ізотермічної витримки 900 °С була обрана такою, щоб забезпечити максимальну швидкість дифузії компонентів сплаву, і при цьому не допустити його оплавлення.

Для визначення кристалічної структури та параметрів ґраток використовували рентгенівський фазовий аналіз, який проводили на дифрактометрі ДРОН-3М із стандартним гоніометром ГУР-8 шляхом зйомки як плоских монолітних, так і порошкових зразків. Зйомку проводили з використанням Fe-K_α та Co-K_α випромінювання.

Диференційний термічний аналіз проводили на термоаналізаторі ВДТА-8М3 при швидкостях нагріву 0,8 °С/с у атмосфері високочистого гелію з використанням тиглів з Y_2O_3. Температури фазових перетворень визначались з кривих нагріву.

Металографічні дослідження проводили на оптичному мікроскопі "Neophot-32" із збільшенням до 2000 та методом скануючої електронної мікроскопії на мікроскопі – JSM–6490 LA.

Взаємодію сплавів з воднем вивчали за методом Сівертса на установці ІВГМ – 2М [19] в режимі нагріву зі швидкістю 0,125 °С/с в інтервалі температур від кімнатної до 600 °С, а також в ізобарно – ізотермічних умовах при тиску ~ 0,6 МПа. Сорбційно очищений водень вводили при кімнатній температурі при досягненні в робочому реакторі установки вакууму $1{,}33 \cdot 10^{-6}$ МПа. Кількість поглинутого водню визначали зважуванням з точністю $1{,}5 \cdot 10^{-5}$ г та розраховували по зміні тиску в замкнутому об'ємі.

Десорбцію водню з продуктів гідрування досліджували на автоматизованому дилатометричному комплексі (АДК) з мас-спектрометричною приставкою для дослідження фізичних процесів, які відбуваються при нагріванні порошкових композитів [20].

Вплив V на структуру і фазовий склад евтектичного сплаву $Ti_{0,475}Zr_{0,3}Mn_{0,225}$

Дані диференційного термічного аналізу показали, що для всіх досліджених сплавів легування ванадієм призводить до підвищення температури плавлення евтектичної складової (таблиця 1).

При вивчені фазових рівноваг у частковій системі Ti-$TiMn_2$-$ZrMn_2$-Zr було встановлено, що поверхня солідусу плавна і має мінімум при температурі 1050 °С, локалізований вздовж лінії $Ti_{70}Zr_{30} – Zr_{36}Mn_{64}$ [21,22]. Розріз, що проходить по мінімуму поверхні солідусу, можна вважати квазібінарнимт (на ньому реалізується нонваріантна рівновага). Склад евтектичного сплаву $Ti_{47,5}Zr_{30}Mn_{22,5}$ було встановлено за хімічним аналізом сплаву, який мав найнижчу температури плавлення та найменшу різницю між $T_{плав.}$ (1050 °С) та $T_{крист.}$ (1065 °С). Тому, найменше відхилення від вихідного складу закономірно призводить до підвищення температури плавлення евтектики. А збільшення інтервалу її плавлення до 25–30°С пов'язане із зростанням кількості компонентів у фазових складових.

Таблиця 1.

Номінальний склад сплавів та результати ДТА

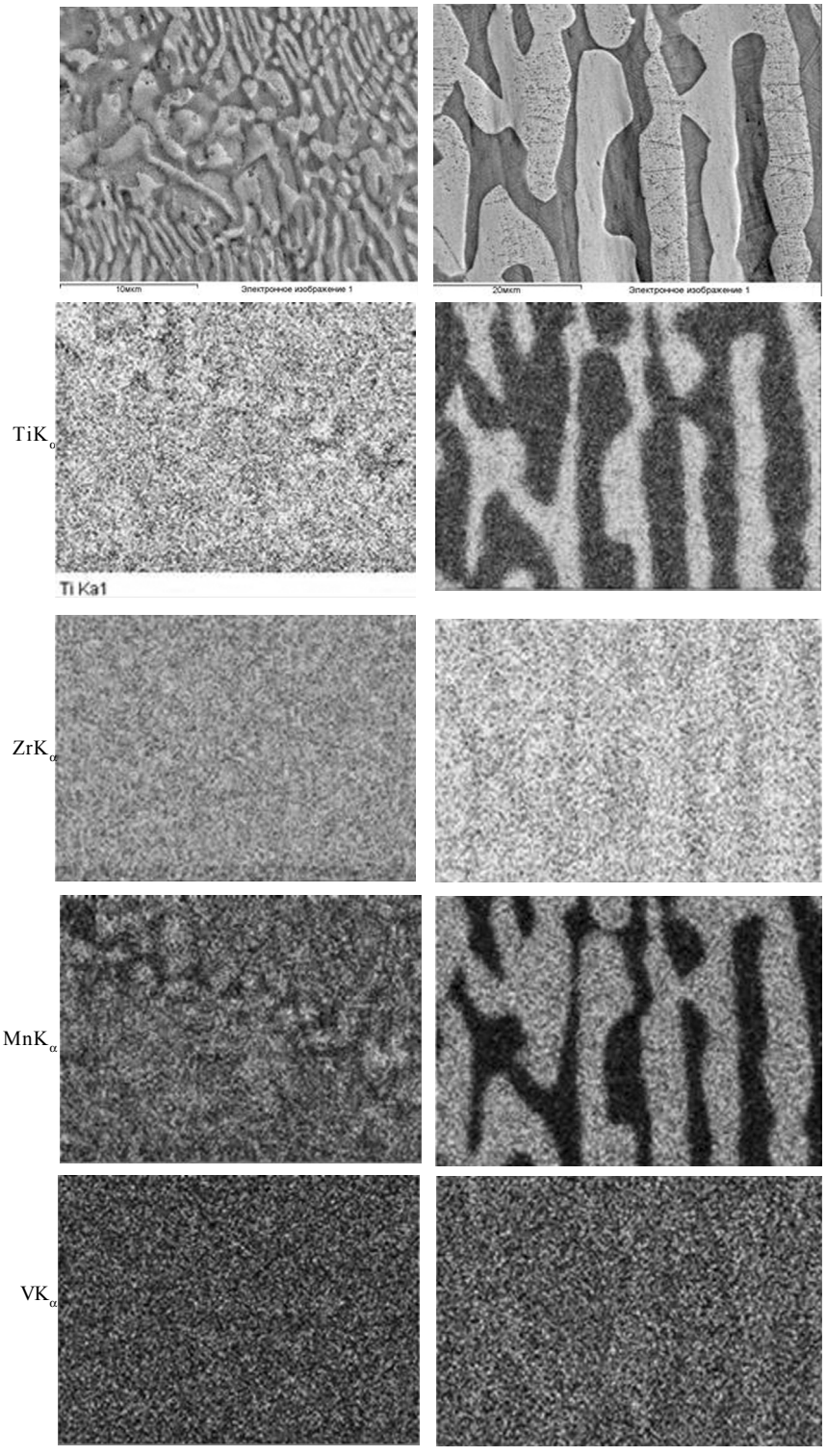
Позначення		Склад сплавів, ат. %				Температура плавлення, (°С) ±7	Температури кристалізації, (°С) ±7	
		Ti	Zr	Mn	V	евтектика	пер. крист.	евтектика
Вихідний		47,5	30	22,5	–	1050	–	1065
V→Mn	V→Mn-2	47,5	30	20,5	2	1060	1130	1080
	V→Mn-5	47,5	30	17,5	5	1090	1130	1090
V→Zr	V→Zr-2	47,5	28	22,5	2	1065	–	1095
	V→Zr-5	47,5	25	22,5	5	1080	–	1100
V→Ti	V→Ti-2	45,5	30	22,5	2	1065	–	1090
	V→Ti-5	42,5	30	22,5	5	1080	1130	1095

Стосовно фазового складу – наслідки часткової заміни кожного з компонентів евтектичного сплаву на ванадій різні. Заміна цирконію у вказаних межах легування, а також титану на 2% ванадію не призводить до зміни фазового складу, сплави залишаються евтектичними, доказом чого є наявність лише одного теплового ефекту на термограмі. Присутність двох теплових ефектів на термограмах сплавів, у яких проведено заміну марганцю на 2 та 5% та титану на 5% ванадію, свідчить про відхилення їх складу від евтектичного (таблиця 1). Порівнюючи температури кристалізації первинних кристалів, можна прийти до висновку, що в усіх випадках відхилення від евтектичності первинними є кристали твердого розчину β(Ti,Zr,Mn,V), а сплави – доевтектичні.

Дані ДТА підтвердили і металографічні дослідження. Мікроструктури сплавів, у яких проведено часткову заміну цирконію на 2 і 5% та титану на 2 % ванадію, типові для регулярних евтектик. Як і у не легованому ванадієм сплаві евтектика, що складається з твердого розчину та інтерметаліду, має скелетну структуру, у якій зароджуючою фазою, що веде евтектичну кристалізацію є інтерметалід. Він росте у вигляді розгалуженого остову і утворює арматуру колонії. Керованою фазою є твердий розчин, який утворює матрицю колонії. Таким чином, як і в більшості систем метал – інтерметалід, фазою, яка зароджує та веде евтектичну кристалізацію є фаза з більш високою ентальпією плавлення. Утворення основи евтектичної колонії та наступний її ріст залишаються типовими для евтектик поліедр-дендрит. У структурі сплавів, у складі яких замінено титан на 5% та марганець на 2 і 5% ванадію, з'являються первинні кристали у вигляді дендритів, причому, їх кількість зростає із збільшенням вмісту ванадію у складі сплаву. Таким чином, підтверджується припущення про відхилення складів вищезазначених сплавів від евтектичного у бік доевтектичних.

Дослідження еволюції мікроструктури і фазового складу сплавів під час термічної обробки показали, що відпал у вакуумі 10^{-3} Па при температурі 900 °С впродовж 70 год. призводить до коагуляції евтектики та утворення більш або менш великих агрегатів із наступним розділенням фаз (рис.1).

Використання програми ImageJ при аналізі мікроструктур сплавів дозволило встановити, що площа зерен інтерметаліду після 70 годин відпалу зросла з 2÷8 mm^2 (для литих сплавів) до 80÷320 mm^2 (для відпалених). При цьому питома поверхня міжфазних границь зменшилася в 10÷15 разів. Також для всіх сплавів в процесі відпалу відбувся перерозподіл компонентів, в результаті чого змінилося співвідношення ча-



а *б*

Рис. 1. ***Розподіл компонентів сплаву 47,5Ti-28Zr-22,5Mn-2V по фазам: у литому (а) та у відпаленому (б) станах***

сток фаз S_α/S_β: з – (44÷45)%/(56÷55)% до (47÷49)%/(53÷51)% для евтектичних сплавів і (39÷41)%/(61÷59)% до (43÷45)%/(57÷55)% для сплавів з первинними кристалами твердого розчину.

За даними рентгенівського фазового аналізу сплави, у яких проведено часткову заміну Zr та Ti на V, як і вихідна евтектика у литому стані є трифазними. На їх дифрактограммах присутні рефлекси: фази Лавеса $(Ti,Zr)(Mn,V)_{2-x}$, яка має гексагональну гратку просторової групи *P63/mmc* (символ Пірсона *hP12*, прототип MgZn2); твердого розчину β(Ti,Zr,Mn,V), який має кубічну гратку просторової групи *1m-3m* (символ Пірсона *cI2,* прототип W) та w – фази, яка має гексагональну гратку просторової групи *P6/mmm* (символ Пірсона *hP3* та прототип ωTi). На дифрактограммах сплавів, у складі яких проведено заміну марганцю на ванадій, рефлекси ω-фази відсутні.

Уточнення кристалічної структури визначених фаз проводили за методом Рітвельда з використанням програми Maud. Параметри кристалічних ґраток, а також визначені об'ємні (φ) та масові (w) частки кожної з фаз приведено у таблиці 2. Як і передбачалось з аналізу даних металографічних досліджень, часткова заміна ванадієм компонентів евтектичного сплаву $Ti_{47,5}Zr_{30}Mn_{22,5}$ призводить до збільшення об'ємної частки β-фази і, наразі, можна очікувати збільшення сорбційною ємності легованих сплавів.

Розподіл компонентів та хімічний склад фаз сплавів визначені методом скануючої електронної мікроскопії на мікроскопі JSM – 6490 LA (рис.1), (таблиця 3).

Порівнюючи отримані дані з аналогічними для вихідного евтектичного сплаву, можна зробити висновок, що заміна супроводжується розподілом ванадію між β-твердим розчином і інтерметалідом, причому на користь останнього. До того ж легування призводить до зменшення вмісту Mn у λ-фазі, та пониження області гомогенності інтерметаліду $(Ti,Zr)(Mn,V)_2$ в бік твердого розчину, що в свою чергу, в поєднанні зі збільшенням об'ємної частки β-фази може привести до збільшення сорбційної ємності сплавів в цілому.

Водневосорбційні властивості чотирикомпонентних сплавів системи Ti-Zr-Mn-V

При дослідженні сорбційних властивостей чотирикомпонентних литих сплавів передбачалася можливість їх гідрування при кімнатній температурі, як і у випадку вихідної евтектики $Ti_{47,5}Zr_{30}Mn_{22,5}$. Сплави були витримані в атмосфері водню при тиску 0,6 МПа впродовж 24 годин. Зазначений режим гідрування до активації поверхні зразків не призвів. Очевидно, для ініціації процесу активного поглинання водню при кімнатній температурі необхідна критична об'ємна доля інтерметаліду на поверхні зразка. Порушення співвідношення часток фаз, викликане легуванням ванадієм, унеможливило процес гідрування при даних параметрах.

Однак, як зазначалось вище, відпал сплавів у вакуумі 10^{-3} Па при температурі 900 °С призводить до коагуляції евтектики – відбувається зменшення дисперсності системи і утворення великих фазових агрегатів. Суттєве збільшення площі поверхні інтерметаліду зробило можливим протікання процесу гідрування відпалених сплавів при кімнатній температурі. Проте зменшення питомої поверхні міжфазних границь збільшує час гідрування (таблиця 4) (інкубаційний період для вихідного евтектичного сплаву ~ 3 год., тривалість гідрування ~ 1 год., кількість поглинутого водню при кімнатній температурі 2,62 мас.%). Враховуючи, що активне поглинання водню відпаленими сплавами відбувається при кімнатній температурі, можна стверджувати, що процес гідрування починається з інтерметаліду.

Інтенсивне поглинання водню литими сплавами було зафіксовано в процесі нагріву, а також в умовах ізобарно – ізотермічної витримки при температурі ~ 500° С і тому ж тиску. Як і у випадку вихідного евтектичного сплаву

Таблиці 2.

Результати розрахунків за методом Рітвельда

	λ-фаза			β-фаза			ω-фаза		
	φ	w	a, c, нм	φ	w	a, c, нм	φ	w	a, c, нм
Вихідний	0,491	0,582	a=0,5220 c=0,8453	0,428	0,362	a=0,3382	0,081	0,056	a=0,4767 c=0,2714
V→Zr-2	0,426	0,496	a=0,5195 c=0,8430	0,489	0,434	a=0,3347	0,085	0,070	a=0,4759 c=0,2751
V→Zr-5	0,522	0,603	a=0,5186 c=0,8428	0,438	0,374	a=0,3334	0,040	0,023	a=0,4746 c=0,2770
V→Mn-2	0,529	0,609	a=0,5199 c=0,8449	0,471	0,391	a=0,3362			
V→Mn-5	0,478	0,559	a=0,5190 c=0,8442	0,522	0,441	a=0,3356			
V→Ti-2	0,537	0,620	a=0,5203 c=0,8439	0,448	0,371	a=0,3375	0,009	0,015	a=0,4765 c=0,2740
V→Ti-5	0,471	0,555	a=0,5200 c=0,8430	0,502	0,422	a=0,3373	0,028	0,023	a=0,4769 c=0,2770

Таблиця 3.

Хімічний склад співіснуючих фаз

	Вихідний			V→Zr-2				V→Mn-5			
	Ti	Zr	Mn	Ti	Zr	Mn	V	Ti	Zr	Mn	V
β-фаза	64,2	29,2	6,6	70,8	22,3	5,0	1,9	56,7	36,7	2,8	3,8
λ-фаза	32,0	18,0	50,0	19,8	34,8	43,3	2,1	32,1	18,9	42,0	7,0

$Ti_{47,5}Zr_{30}Mn_{22,5}$, процес гідрування легованих сплавів протікає в два етапи, швидкість яких різниться на порядок $2\div310^{-4}$ (мас.%/с) для I^{ro} и $5\div7\cdot10^{-3}$ (мас.%/с) для II^{ro} етапів (рис. 2). Тривалість першого етапу, а також кількість поглинутого водню, при якому відбувається різке збільшення швидкості гідрування, знаходяться в прямій залежності від співвідношення часток присутніх в сплавах фаз.

Легування ванадієм призводить до пониження температури початку інтенсивного поглинання (для вихідного сплаву вона становить 540 °С). Під час лавиноподібного поглинання ($II^{й}$ – етап) зафіксовано різке підвищення температури реактора на 10÷12 °С на грам утвореного гідриду, тобто процес поглинання відбувається з виділенням тепла. Тривалість процесу гідрування tгид. зростає від 10÷15 хв. для сплавів з вмістом ванадію 2% до 40÷50 хв. з вмістом 5% (таблиця 5).

Враховуючи температуру початку активного поглинання та швидкість поглинання водню на обох етапах, можна стверджувати, що процес гідрування починається з твердого розчину β(Ti,Zr,Mn,V), а утворення тріщин в матеріалі з поверхнею чистою від оксидної плівки, що його супроводжує, полегшує процес активації інтерметаліду і сприяє його блискавичному насиченню. Характерне відхилення від лінійного закону залежності зміни тиску від температури при охолодженні, притаманне всім сплавам цієї експериментальної серії, свідчить про відновлення процесу гідрування при пониженні температури до 250–300 °С.

Методом РФА встановлено, що кінцевий продукт гідрування всіх сплавів складається з гідридів, утворених тільки на основі вихідних фаз:

- δ – гідрид на основі твердого розчину $(Ti,Zr,V,Mn)H_{2-x}$ з ГЦК структурою типу CaF_2;
- ε – гідрид на основі твердого розчину $(Ti,Zr,V,Mn)H_{2+x}$ з тетрагональною структурою типу ThH_2;
- λ – гідрид на основі фази Лавеса $(Ti,Zr)(V,Mn)_{2-x}H1_{+x}$ з кристалічною структурою типу $MnZn_2$.

Ці результати дають право стверджувати, що декомпозиціювання фаз при гідруванні даних сплавів не відбувається.

Можна припустити, що присутність двох гідридів на основі β-твердого розчину з кубічною і тетрагональною гратками пов'язана з неможливістю досягнення максимальної водневої ємності сплавів при даних режимах гідрування. Даний факт робить перспективним для збільшення сорбційної ємності не тільки легування, але і оптимізацію параметрів процесів наводнення вже отриманих сплавів.

Для роздільної оцінки водневої ємності кожної з фаз було розраховано співвідношення їх молярних часток за методом Ритвельда. Кількість водню у гідриді на основі фази Лавеса було розраховано відповідно до [23], згідно з яким збільшення об'єму елементарної комірки становить $2{,}9\cdot10^{-3}$ нм^3 на одиницю H/M. Виміряний приріст елементарної комірки фази Лавеса на один металевий атом дало

Таблиця 4.

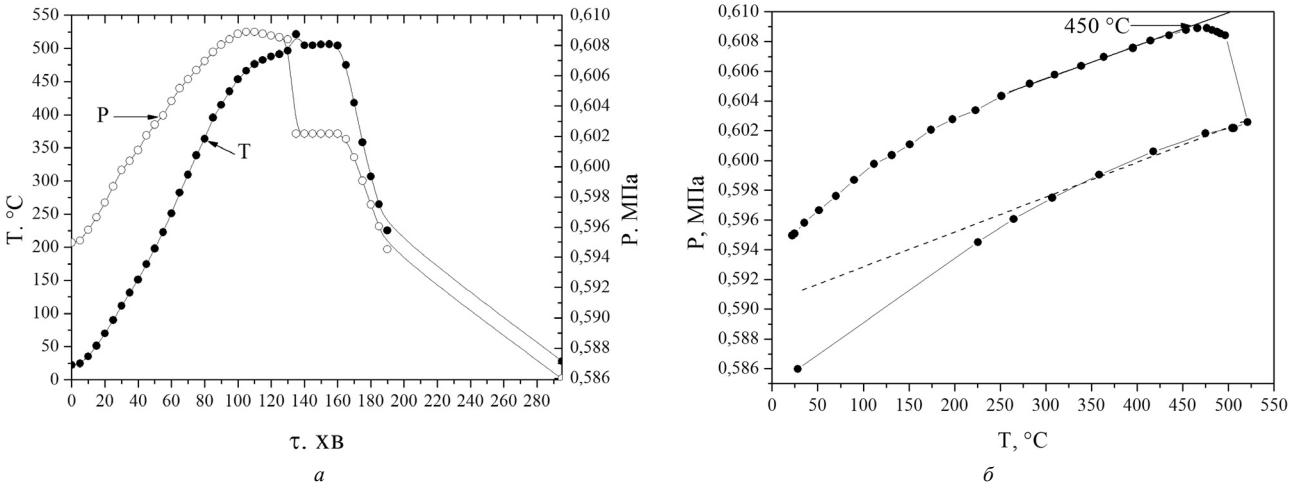
Кінетичні параметри процесу гідрування відпалених сплавів при кімнатній температурі

Сплав	$\tau_{інк.}$, год.	$\tau_{гід.}$, год	C_H, мас.%		H/Me
			$P_{гід}$=0,6 МПа	$P_{атм}$	
V→Mn-2	4	3	2,72	2,67	1,70
V→Mn-5	3	3	2,85	2,73	1,74
V→Zr-2	3	2,5	2,74	2,67	1,68
V→Zr-5	3	3	2,73	2,69	1,66
V→Ti-2	1	0,5	2,69	2,63	1,68
V→Ti-5	4	0,5	2,67	2,60	1,66

Таблиця 5.

Кінетичні параметри процесу гідрування литих сплавів

Сплав	$T_{пог.}$, °С	$\tau_{гид.}$, хв.	C_H, мас.%		H/Me
			$T_{гід.}$ і $P_{гід.}$	$T_{кім.}$ і $P_{атм}$	
V→Mn-2	495	10	2,68	2,71	1,72
V→Mn-5	450	40	2,81	2,85	1,81
V→Zr-2	395	15	2,62	2,66	1,67
V→Zr-5	490	45	2,48	2,66	1,64
V→Ti-2	490	15	2,36	2,58	1,58
V→Ti-5	335	55	2,58	2,62	1,67



а *б*

Рис. 2. Зміна температури і тиску водню з часом (а) і залежність тиску від температури (б) при гідруванні сплаву 47,5Ti-30Zr-17,5Mn-5V.

можливість оцінити сорбційну ємність інтерметаліду, а залишкову кількість поглинутого водню віднести на рахунок δ + ε – гідридів (рис. 3).

Отримані дані вказують на те, що легування ванадієм за рахунок зменшення вмісту Mn в λ-фазі та пониження області гомогенності інтерметаліду $(Ti,Zr)(Mn,V)_{2-x}$ у бік твердого розчину, призводить до збільшення сорбційної ємності та поліпшення кінетичних параметрів процесів гідрування. Особливо це притаманне сплавам, в яких негідридоутворюючий Mn замінений на гідридоутворюючий V (Рис. 3). При цьому твердий розчин на основі титану абсорбує водень з кінетикою, подібною кінетиці сорбції водню інтерметалідом і за короткий час досягає високого рівня водневої ємності. Ця особливість пов'язана з високою площею поверхні міжфазних границь, типової для евтектичною структури, а також з . До того ж, висока швидкість поглинання водню в значній мірі обумовлена кристалічною ОЦК – структурою β-фази, у якій при кімнатній температурі коефіцієнт дифузії водню майже на три порядки вище ніж в α-фазі з ГПУ структурою [24]. Також лавиноподібне протікання процесу гідридоутворення відбувається і завдяки крихкості фази Лавеса, яка призводить до швидкого сколювання утвореного гідриду і появи чистих поверхонь, готових до сорбції водню.

Мас-спектрометричні дослідження продуктів гідрування досліджуваних сплавів показали, що при досягненні у камері вакууму $4 \cdot 10^{-3}$ Па десорбція водню розпочинається при температурі ~ 55 ± 5° С (рис. 4) та завершується при 500 °С (для відпалених сплавів – 470 °С). Наявність у спектрі водяної пари при температурах вище за 200 °С свідчить про те, що при виділенні водень відновлює оксидні плівки, які утворюються на поверхні матеріалу під час гідрування, при цьому відбувається "самоочищення" поверхні, яка зменшує деградацію воднево – сорбційних властивостей сплаву і дає можливість збільшити кількість циклів сорбції-десорбції.

Інтегрування площі поверхні під кожним із піків показало, що в області температур 200–300 °С при даних умовах зі сплаву $Ti_{47,5}Zr_{30}Mn_{17,5}V_5$ виділяється ~ 50 % поглинутого водню. Враховуючи, що на долю інтерметаліду припадає ~34% водню, то перший пік з максимумом при температурі 265° С можна інтерпретувати як одночасне виділення водню з гідриду на основі інтерметаліду та ε-гідриду при його розпаді до δ-гідриду. Пік при температурі 390 °С відповідає розпаду δ-гідриду. Порівняння параметрів кристалічних ґраток вихідних, гідрованих та дегідрованих сплавів свідчить про 100 % реверсивну ємність.

Експерименти по дослідженню впливу циклування сорбція – десорбція – сорбція на кінетичні та сорбційні властивості показали, що сплави, не залежно від вихідного стану, володіють настільки активованою поверхнею, що гідрування починається при кімнатній температурі і тиску 0,2 МПа з перших секунд контакту зразка з водневим середовищем з середньою швидкістю $2 \div 4 \cdot 10^{-3}$ мас.%/с. Таке поліпшення кінетичних параметрів можна пояснити диспергуванням зразків при циклі сорбція – десорбція, а також пониженням концентрації кисню на поверхні і в об'ємі частинок гідриду в результаті його взаємодії з де-

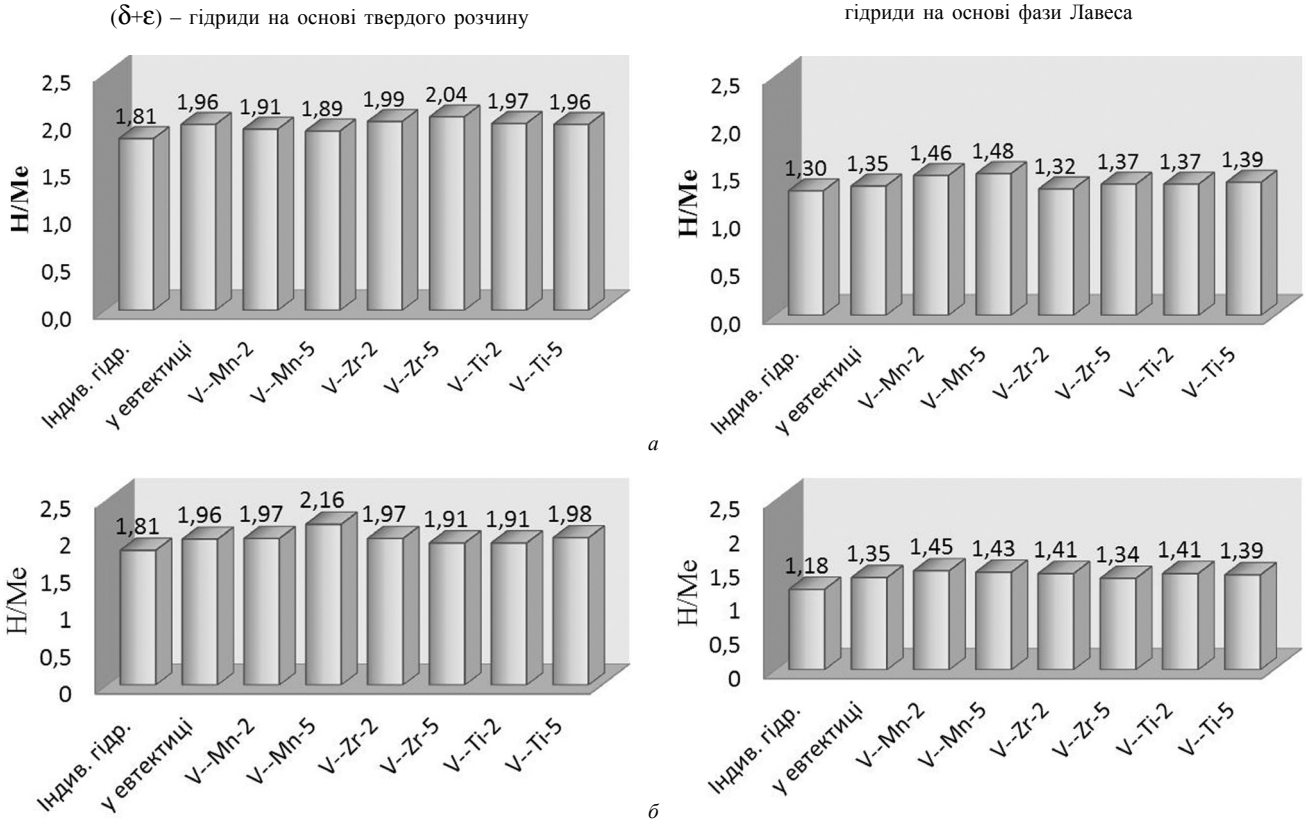


Рис. 3. Сорбційна ємність гідридів в залежності від заміщення компонентів евтектичного сплаву $Ti_{0,475}Zr_{0,3}Mn_{0,225}$: у відпаленому стані, гідрованому при кімнатній температурі (а) та литому стані, гідрованому при температурі ~500 °С (б)

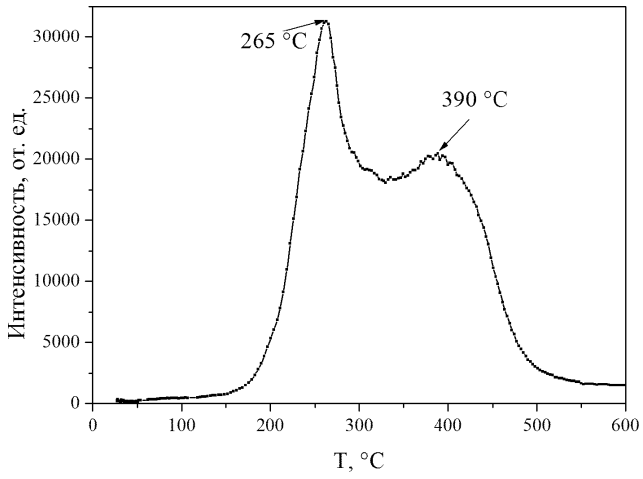


Рис. 4. ***Зміна інтенсивності виділення водню в процесі нагрівання продуктів гідрування сплаву 47,5 Ti-30 Zr-17,5 Mn-5 V***

сорбованим атомарним воднем. Кінетичні параметри процесів сорбції та десорбції, а також сорбційна ємність сплавів в наступних циклах не змінилися. Відсутність інкубаційного періоду та збільшення швидкості поглинання водню пов'язано із збільшенням реакційної поверхні, обумовленим подрібненням частинок.

Висновки

1. Часткова заміна ванадієм компонентів евтектичного сплаву призводить до збільшення об'ємної частки b-фази. Легування супроводжується розподілом ванадію між β-твердим розчином і інтерметалідом, причому на користь останнього. При цьому зменшується вміст Mn в l-фазі та понижується область гомогенності інтерметаліду $(Ti,Zr)(Mn,V)_{2-x}$ в бік твердого розчину.

2. Легування призводить до збільшення сорбційної ємності та поліпшення кінетичних параметрів процесів гідрування. При цьому β-твердий розчин абсорбує водень з кінетикою, подібною до кінетики сорбції водню інтерметалідом і за короткий час досягає високого рівня водневої ємності.

3. Сорбційна ємність як β-вердого розчину, так і фази Лавеса $(Ti,Zr)(V,Mn)_{2-x}$ у складі евтектики перевищує їх ємність при індивідуальному гідруванні за тих же умов.

4. Після циклу сорбція – десорбція розмір вихідного зерна інтерметаліду вже не впливає на інкубаційний період і швидкість гідрування, а основну роль грає площа поверхні утворених частинок і відсутність на ній оксидних плівок. Гідрування активованих циклом сорбція – десорбція сплавів відбувається при кімнатній температурі та тиску 0,2 МПа, при цьому сорбційна ємність залишається незмінною, але час досягнення максимально можливого її значення значно скорочується.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. McAuliffe C.A. Hydrogen and energy. // London, 1980. – P. 147.

2. Легасов В.А., Пономарев-Степной Н.Н., Проценко А.Н. Атомно-водородная энергетика (прогноз развития). // Атомно-водородная энергетика и технология. – М.: Наука – 1978. – Т. 1. – С. 11–36.

3. Mitrokhin S.V., Bezuglaya T.N., Verbetsky V.N. Structure and hydrogen sorption properties of (Ti,Zr)–Mn–V alloys. // Journal of Alloys and Compounds – 2002. – ***330-332.*** *– P. 146–151.*

4. Samboshi S., Masahashi N., Hanada S. Effect of composition on hydrogen absorbing preperties in binary TiMn2 based alloys. // Journal of Alloys and Compounds – 2003. – ***352****, No. 1-2 – P. 210–217.*

5. Taizhong H., Zhu W., Xuebin Y., et al. Hydrogen Absorption-Desorption Behavior of Zirconium-Substituting Ti-Mn Based Hydrogen Storage Alloys. // Intermetallics – 2004. – ***12****, No. 1. – P. 91–96.*

6. Іванченко В.Г., Дехтяренко В.А., Прядко Т.В. Водневосорбційні властивості сплаву на основі інтерметаліду $(Ti,Zr)Mn_{2-x}$ // Порошковая металлургия – 2013.– № 5/6. – С. 129–134.

7. Iba H., Akiba E. Hydrogen absorption and modulated structure in Ti-V-Mn alloys. // Journal of Alloys and Compounds – 1997. – ***253–254****. – P. 21–24.*

8. Akiba E., Iba H. Hydrogen absorption by Laves phase related BCC solid solution. // Intermetallics – 1998. – ***6****. – P. 461–470.*

9. Ono S., Nomura K., Ikeda J. The reaction of hydrogen with alloys of vanadium and titanium // J. Less.-Common. Met. – 1982. – ***72****, No. 2. – P. 159–165.*

10. Nakamura Y., Ken-ich Oikawa, Kamiyama T., Akiba E. Crystal structure of two hydrides formed from a Ti-V-Mn BCC solid solution alloy studied by time-of-flight neutron powder diffraction – a NaCl structure and a CaF2 structure. // Journal of Alloys and Compounds – 2001. – ***316,*** *No. 1-2. – P. 284–289.*

11. Ivanchenko V., Pryadko T., Dekhtyarenko V., Kosorukova T. Hydrogen absorbing properties of a Ti-Zr-Mn eutectic alloy. // Chemistry of metals and alloys – 2008. – ***1****, № 2. – P. 133–136.*

12. Іванченко В.Г., Дехтяренко В.А., Прядко Т.В. Зміна параметрів наводнення сплавів системи Ti-Zr-Mn з вмістом 20 ат.%Zr в залежності від структури. // Металознавство та обробка металів – 2010. – № 1. – С. 4–7.

13. Іванченко В.Г., Дехтяренко В.А., Прядко Т.В. Сорбционные свойства гетерофазных сплавов в(Ti,Zr,Mn) + (Ti,Zr)Mn2"x // Металлофизика и новейшие технологии – 2011. – ***33****, спецвыпуск. – С. 479–484.*

14. Иванченко В.Г., Дехтяренко В.А., Прядко Т.В. Влияние фазы Лавеса на процессы гидридообразования в гетерофазных сплавах системы Ti–Fe–Mn. // Металлофизика и новейшие технологии – 2013. – ***35****, № 11. – С. 1465–1473.*

15. Ливанов В.А., Буханова А.Л., Колачев Б.А. Водород в титане. // М., ГНТИ черной и цветной металлургии. – 1962.

16. Прядко Т.В. Особенности гидрирования сплавов системы Ti-V. // Металлофизика новейшие технологи – 2015. – ***37****, № 2. – С. 245–257.*

17. Anikina E.A., Verbetsky V.N. Calorimetric Investigation of the Hydrogen Interaction with Ti0.9Zr0.1Mn1.2V0.1. // International Journal of Hydrogen Energy – 2011. – ***36****, No. 1. – P. 1344–1348.*

18. Shudo Y., Ebisawa T., Itoh H. Characterization of Ti–Zr–Mn–V-based Laves phase alloys for MH refrigeration system. // Journal of Alloys and Compounds – 2003. – ***356–357****. – P. 497-500.*

19. Кобзенко Г.Ф., Школа А.А. Реакторное устройство для исследования физико-химических процессов газонасыщения. // Заводская лаборатория – 1990. – №7. – С. 41–45.

20. Ивасишин О.М., Черепин В.Т., Колесник В.Н. и др. Автоматизированный дилатометрический комплекс. // Приборы и техника эксперимента – 2010. – № 3. – С. 147–151.

21. Ivanchenko V., Pryadko T., Gavrylenko V., Pogorelaya V. Phase equilibria in the Ti-TiMn2-ZrMn2-Zr partial system. // Chemistry of metals and alloys – 2008. – ***1****, No. 1. – P. 67–72.*

22. Иванченко В.Г., Ничипоренко В.И., Прядко Т.В. Определение поверхности солидуса в титановом углу диаграммы состояния системы Ti-Zr-Mn. // Металлофизика и новейшие технологи – 2006. – ***28****, № 12. – С. 977–982.*

23. R. Pucci, G. Piccito, Molecular Systems under High Pressure. // Eds.: Elsevier, Amsterdam: – 1991. – P. 139–156.

24. Wasilewski R.I., Kehl G.L. Diffusion of hydrogen in Titanium. // Metalurgia. – 1954. – ***50****, No. 301. – P. 225–230.*

ВПЛИВ НЕРОЗЧИННИХ ЕЛЕМЕНТІВ НА НАКОПИЧЕННЯ ТА ВИДІЛЕННЯ ДЕЙТЕРІЮ ІЗ МАГНІЄВИХ КОМПОЗИТІВ, ОТРИМАНИХ МЕТОДОМ ПОАТОМНОГО ЗМІШУВАННЯ КОМПОНЕНТ

Однією з ключових проблем водневої енергетики є пошук нових матеріалів, придатних до металогідридного зберігання водню. Такі матеріали необхідні для розв'язання фундаментальних задач розробки систем і технологій зберігання й транспортування молекулярного водню.

Сплави на основі магнію є перспективними з погляду сучасних вимог до систем металогідридного зберігання водню (здатність поглинання водню більш ніж 7 мас.%) з низькою собівартістю. Свідченням значного наукового та прикладного інтересу є значний ріст кількості публікацій [1–20] і доповідей на конференціях [21–23], присвячених вивченню поведінки водню у сплавах на основі магнію. Однак їх використання супроводжується труднощами, одним з яких є висока температура десорбції водню, що перебуває в межах 500–600 К.

Особливий інтерес викликають матеріали у нанокристалічному стані, що створює нові напрямки та надає додаткові можливості для позитивного розв'язання задачі досягнення високих концентрацій водню та відповідно технічно та економічно прийнятною температурою його десорбції. Винятковий стан нанокристалічних матеріалів в загалі сполук накопичувачів водню (СНВ) визначається їх унікальними структурними властивостями, що можуть забезпечувати високу сорбційну здатність та потенційно високі концентрації зберігання водню. Тому цілком закономірно, що у наукових публікаціях все частіше зустрічаються повідомлення про чергові дослідження поводження водню у наноструктурних матеріалах [3, 10–13, 15, 24–26].

Одним зі способів отримання матеріалів у нанокристалічному стані є введення наноутворюючих компонент. На наш погляд, до наноутворюючих компонентів слід віднести, насамперед, хімічні елементи, що мають низьку розчинність або взагалі не взаємодіють з компонентами створюваних сполук. Заслуговують на увагу композиційні матеріали, в складі яких є підвищена концентрація хімічних елементів, що мають низьку розчинність або взагалі не взаємодіють із компонентами композита. Виготовлення та дослідження таких композиційних матеріалів може призвести до прояву чудових, непередбачених властивостей. Для виготовлення нерівновагих композитів, до складу яких мають намір увести хімічні елементи, що мають низьку розчинність у його компонентах, частіше використовують кульовий млин або магнетронне розпилення. У статті [3] представлене порівняльне дослідження десорбції H_2 з матриці гідриду MgH_2 із добавками різних металевих елементів концентрацією 2–5 ат. %, де в якості компонентів були обрані елементи Fe, Nb і Zr, тому що вони (а) перехідні метали, (б) не формують подвійні фази з Mg, (с) мають низьку розчинність в Mg та, на думку авторів, (д) мають каталітичні властивості для сорбції водню. Із рис. 1 можна бачити, що введення цих елементів призвело до зниження температури десорбції водню та існує залежність від їхньої природи. Наявні в літературі дані [1, 3, 7–9, 15–17] свідчать про перспективність досліджень у напрямку створення і вивчення магнієвих композитів, до складу яких входять хімічні елементи, що мають низьку розчинність та не формуючі подвійні фази з магнієм.

Науковий інтерес до виготовлення та дослідження аналогічних композитів досить великий, про що свідчать літературні дані [27–31]. Наприклад, у роботі [27] отримано складний гідрид Mg_2FeH_6, використовуючи механічне розмелювання в середовищі водню, який розпадається двома порціями в інтервалі досить високих температур 550–750 К. Відзначимо оригінальний підхід у дослідженні металогідридів із застосуванням термодесорбційної спектроскопії при наявності зовнішнього тиску водню [28–29]. Заслуговує на увагу результат обробки гідриду Mg_2FeH_6 у магнітному полі, що виявився в збільшенні вмісту утримуваного водню [30].

Наведені літературні дані свідчать, що однією з актуальних задач у напрямку пошуку композитів для металo-

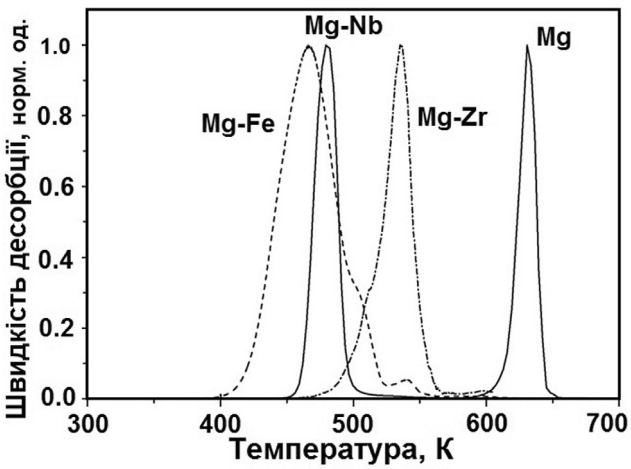


Рис. 1. Спектри термодесорбції дейтерію із чистого магнію та композитів на основі Mg з добавками 2–5 ат.% нерозчинних компонентів [3]

гідридного зберігання водню є пошук їх хімічного складу та структурного стану, які можуть забезпечити, насамперед, знижену температуру десорбції водню, щоб задовольнити прийнятні умови металогідридного зберігання водню.

На наш погляд, заслуговують на увагу композиційні матеріали, в складі яких є підвищена концентрація хімічних елементів, що мають низьку розчинність або взагалі не взаємодіють із компонентами композита. Висока концентрація таких компонентів може сприяти формуванню в композиті нанокристалічного, аморфного стану.

Мета даної роботи полягає в з'ясуванні можливості одержання і використання для потреб водневої енергетики нових композиційних матеріалів на основі Mg, у складі яких присутні хімічні елементи, здатні забезпечувати накопичення високої концентрації водню та прийнятну температуру його десорбції.

Методом плазмового розпилювання-напилювання виготовлені композиційні матеріали систем на основі Mg із впровадженням хімічних елементів, що мають низьку розчинність у магнії та не формують з ним подвійні фази (Ti, Zr, V). Використаний спосіб виготовлення композитів має ряд переваг серед відомих у літературі: 1) широкий вибір матеріалів, які можна використовувати для виготовлення композитів; 2) поатомне напилювання дозволяє створювати композити із високою концентрацією компонентів, які мають низьку розчинність у магнії та не створюють подвійних фаз із ним; 3) можливість регулювати швидкість напилювання композитів створює умови самоорганізації атомів композита в процесі їх осадження на підкладку; 4) спосіб розміщення підкладки для напилювання між катодами забезпечує в одному циклі виготовити набір композитів із широким діапазоном концентрації (співвідношення компонент) хімічних елементів (у тих самих експериментальних умовах – *in situ*).

Досліджено температурні діапазони десорбції іонно-імплантованого дейтерію залежно від концентрації (співвідношення) компонентів композита та дози імплантованого дейтерію.

Синтез композитів на основі магнію із високою концентрацією нерозчинних компонентів

Для одержання композитів систем Mg-Ti, Mg-Zr, Mg-V із різним співвідношенням компонент застосовувався метод плазмового розпилення – напилювання хімічних елементів композиту [32], що дозволив поатомним напилюванням компонент створити композити із високою концентрацією нерозчинних елементів, які не утворюють подвійних фаз із магнієм.

Відстань між катодами установлена 240 мм. Напилювання композита товщиною 1-3 мкм здійснювалося на фользі з молібдену товщиною δ=0,2 мм, шириною 10 мм і довжиною 250 мм, які розташовувалися між катодними вузлами установки. Паралельно із молібденовими фольгами розташовувалися мідні пластинки розміром 10×10 мм^2, які служили еталонами для визначення товщини отриманих зразків гравіметричним методом та концентрації компонент композита методом рентгено-флюоресцентного аналізу. Із отриманих стрічок вирізалися зразки розміром 10×5 мм^2, які надалі використовувалися для досліджень. Залежно від положення зразка між катодами визначалася середня концентрація компонентів композита.

Дослідження температурних діапазонів десорбції дейтерію здійснювалося методом термодесорбційної спектроскопії. Дозоване введення дейтерію здійснювалося імплантацією іонів D^+_2 енергією 24 кэВ щільністю струму 5 мкА/см^2 при температурі зразка ~100 К. З метою зменшення впливу фонового водню, наявного в зразках та в камері мішеней, в експериментах використовувався ізотоп водню – дейтерій. Зразки закріплювалися на фользі-нагрівачі із цирконію або сталі Х18Н10Т розміром 5×45×0,3 мм^3. Вимір температури здійснювався вольфрам-ренієвою ВР5/20 або хромель-алюмелевою термопарою, прикріпленою до нагрівача.

Експерименти з дослідження термоактивованого газовиділення виконувалися у вимірювальній камері № 1 установки "СКІФ" [33]. Після досягнення необхідної дози впровадження газових іонів у металеву мішень пучок вимикався, після чого зразок нагрівався за приблизно лінійним законом за допомогою омічного нагрівання в діапазоні температур 80–1800 К, а в окремих випадках (для контролю) – до плавлення зразка.

Парціальний тиск газів в аналітичній камері вимірювався монопольним мас-спектрометром АПДМ-1 у динамічному режимі. Сумарна кількість газу, що виділялося при нагріванні зразка, опроміненого до заданої дози, визначалося за площею фігури, що лежить під кривою залежності швидкості десорбції газу від часу.

Рентгеноструктурні дослідження зразків проводили на дифрактометрі ДРОН-2 у випромінюванні CuKα. Досліджувалися зразки систем Mg-Zr та Mg-V різного складу.

Граничний характер температури десорбції дейтерію із Mg-Zr композитів

Спектри термодесорбції дейтерію із магній-цирконієвих композитів сполук $Mg_{01}Zr_{99}$, $Mg_{44}Zr_{56}$, $Mg_{69}Zr_{31}$ та $Mg_{73}Zr_{27}$ і залежність температури максимуму термоактивованого виділення дейтерію від складу композита системи Mg-Zr для дози дейтерію $7{,}3\times10^{17}$ D/см^2 представлені на рис. 2. Установлено, що збільшення концентрації магнію до ~69 ат.% практично не приводить до зміни структурного стану композита, про що свідчать спектри термодесорбції дейтерію, які практично ідентичні. Температурний діапазон десорбції дейтерію із цих магній-цирконієвих композитів, із високим умістом цирконію, лежить в області фазового переходу α-Zr $\rightarrow$ β-Zr. Точніше, виділення дейтерію завершується на його температурній границі.

Зважаючи на те, що максимуми швидкості виділення імплантованого дейтерію припадають на температурні інтервали, які перевищують температуру плавлення магнію, і незмінність характеру термодесорбціоного спектра зі зниженням змісту цирконію, слід зазначити, що виділення дейтерію в даному діапазоні температур відбувається при розпаді твердого розчину дейтерію в цирконії. Тобто, в цьому діапазоні концентрацій компонент магній-цирконієвих композитів визначальна роль у характері взаємодії з воднем належить цирконію. Однопіковий характер спектра термодесорбції дейтерію говорить про однорідність структурного стану композитів у цьому діа-

пазоні значень концентрацій компонент, який указує на перспективність, з погляду однорідності структури, одержання магній-цирконієвих композитів різного співвідношення компонент плазмовим методом напилювання-розпилення.

У спектрах термодесорбції іонно-імплантованого дейтерію із магній-цирконієвого композита сполуки $Mg_{69}Zr_{31}$ поруч із основним піком термодесорбции дейтерію в результаті розвалу твердого розчину дейтерію в α-Zr з'явився додатковий, незначний по інтенсивності, більш низькотемпературний пологий пік зі змінною енергією активації десорбції дейтерію, який у спектрі спостерігається, починаючи практично від температури імплантації. Це свідчить про зміну структурного стану магній-цирконієвого композита у випадку сполуки $Mg_{69}Zr_{31}$.

Подальше, навіть незначне збільшення вмісту магнію в магній-цирконієвих композитах приводить до якісних змін спектра термоактивованого виділення дейтерію. Наприклад, ріст концентрації магнію в магній-цирконієвому композиті зі стехіометрією $Mg_{70}Zr_{30}$, проявляється в зниженні на ~150 К температури десорбції високотемпературної складової інтегрального спектра газовиділення дейтерію при збереженні невеликого по інтенсивності пологого плато десорбції дейтерію в температурному діапазоні 400–750 К. Тобто, якщо композит сполуки $Mg_{69}Zr_{31}$ є граничним з погляду завершення переважаючого впливу цирконієвого компонента на захоплення та утримання водню, то композит сполуки $Mg_{70}Zr_{30}$ визначає кардинальну зміну структурного стану композита.

Як представлено вище, у магній-цирконієвих композитах складу $Mg_{17}Zr_{83}$, $Mg_{44}Zr_{56}$, $Mg_{69}Zr_{31}$ та цирконії на молібденових підкладках максимум температури десорбції дейтерію припадає на діапазон температур у межах 900–1000 К, що, згідно з фазовими діаграмами стану систем Zr-H та Mg-H, відповідає розпаду твердого розчину дейтерію в α-Zr. Термодесорбція іонно-імплантованого дейтерію із магній-цирконієвого композита складу $Mg_{70}Zr_{30}$ показала зсув високотемпературного виділення дейтерію в більш низькотемпературну область від температури максимуму ~870 К до температури максимуму ~400 К. Складність з'ясування природи десорбції дейтерію (температура максимуму ~870 К) пов'язана з тим, що даний діапазон температур відповідає, згідно з фазовими діаграмами стану систем Zr-H та Mg-H і спектрам термодесорбции дейтерію із цирконію та магнію, виді-

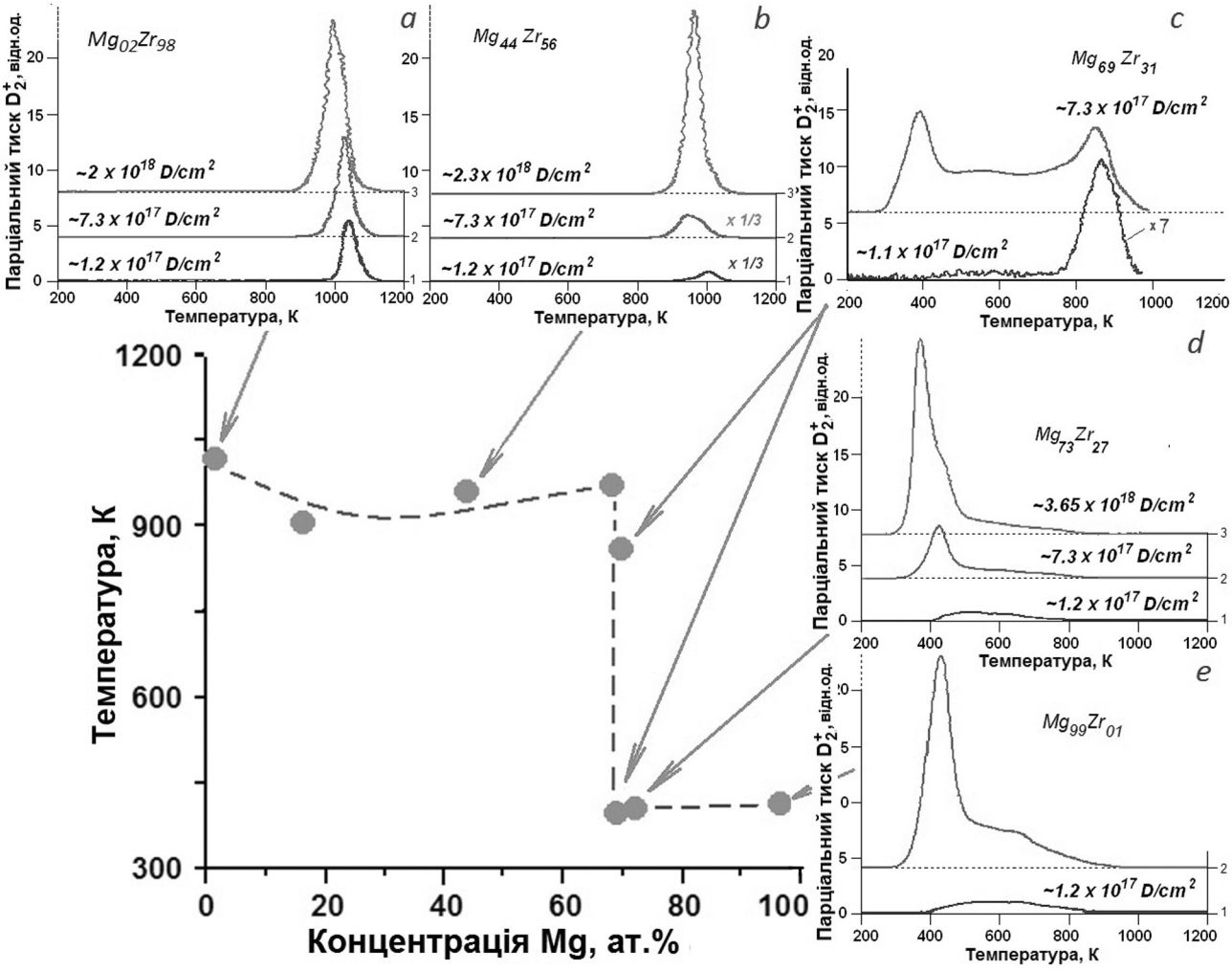


Рис. 2. Залежність температури максимуму термоактивованого виділення дейтерію від складу композита Mg-Zr. Доза дейтерію 7.3×10^17 D/см^2 [32]

ленню дейтерію при розпаді як гідриду цирконію, так і твердого розчину дейтерію в магнії. Відсутність термодесорбції дейтерію із магній-цирконієвих композитів з більшим вмістом магнієвого компонента свідчить, що виділення дейтерію в даному діапазоні температур пов'язані із цирконієвим компонентом і обумовлені десорбцією дейтерію при розпаді гідриду цирконію. Умовою, яка забезпечує утвір гідриду цирконію в нашім випадку для композита складу $Mg_{70}Zr_{30}$, служить висока концентрація магнію, наявність якої зменшив вплив підкладки, що перешкоджала будь-яким структурним перетворенням у цирконії та магній-цирконієвих композитах складу з меншим умістом магнію Zr_{31}+xMg_{69-x}.

Наявність низькотемпературного піка та протяжної області десорбції дейтерію свідчить про наявність у магній-цирконієвих композитах ще двох різних структурних станів. Одним з них є аморфний шар на границі розділу підкладка-композит. Низькотемпературний пік, як буде показано нижче, пов'язаний із впливом магнієвого компонента на захоплення та утримання водню в магній-цирконієвих композитах. Збільшення дози імплантованого дейтерію супроводжується перебудовами в структурі композита та, судячи зі спектра термодесорбції, можна стверджувати, що композит складу $Mg_{70}Zr_{30}$ має свою індивідуальну структуру. Про це можна робити висновки, виходячи із результатів досліджень, які свідчать, що збільшення концентрації магнієвого компонента суттєво міняє властивості матеріалу та, відповідно, закон поведінки дейтерію в композиті. При цьому втрачає переважаючу роль цирконієва компонента і, відповідно, роль, що превалює, визначає магнієва компонента.

Спектри термодесорбції іонно-імплантованого дейтерію зі зразків композитів складу $Mg_{73}Zr_{27}$, $Mg_{99}Zr_{01}$ мають істотні відмінності в порівнянні зі спектрами композитів з умістом цирконію не нижче 31 ат.% . На відміну від "однопікового" характеру спектра виділення дейтерію із магній-цирконієвих композитів складу $Mg_{01}Zr_{99}$, $Mg_{17}Zr_{83}$, $Mg_{44}Zr_{56}$ та $Mg_{69}Zr_{31}$, спектр десорбції дейтерію із композита складу $Mg_{73}Zr_{27}$ має більш складну подовжену по температурному діапазону структуру. Впровадження низької концентрації дейтерію (D~1,2×10^{17} D/см^2) у спектрі відображається як невелика по інтенсивності широка область десорбції дейтерію із нечітко виявленими піками десорбції. Зазначене наводить на думку, що магній-цирконієві композити зі змістом цирконію нижче 31 ат.% перебувають в аморфному стані, характерну рису якого відображає спектр десорбції впровадженого дейтерію у вигляді безперервної десорбції в температурному діапазоні 400–800 К.

Збільшення дози впровадженого дейтерію супроводжується появою в спектрі термодесорбції додаткового низькотемпературного піка, який з ростом дози імплантованого дейтерію стає переважаючим і має температуру максимуму десорбції основного низькотемпературного піка ~400 К. Це свідчить про значне зниження температури десорбції дейтерію із магній-цирконієвих композитів при концентрації цирконію нижче 27 ат.%. Концентрація дейтерію в магній-цирконієвих композитах, які перебувають в аморфному стані, згідно із проведеними оцінками, становить кілька відсотків. Перевищення цієї концентрації супроводжується втручанням уведеного дейтерію в структурний стан композита та утворенню гідриду магнію із температурою розпаду ~400 К. Спостерігається, як мінімум, два температурні діапазони максимуму швидкості десорбції дейтерію із магній-цирконієвих композитів $Mg_{100-x}Zr_x$: для **x** < 30 ат.% та для **x** > 30 ат.%.

На рис. 3 приведені залежності загальної кількості десорбованого дейтерію від дози опромінення для композитів складу $Mg_{41}Zr_{59}$ та $Mg_{71}Zr_{29}$. У випадку композита складу $Mg_{41}Zr_{59}$ лінійна залежність кількості впровадженого дейтерію від дози опромінення зберігається до дози 2,7×10^{18} D/см^2. Коефіцієнт утримання становить ~95 %. Потім спостерігається різке відхилення від лінійності та вихід на насичення при дозах вище 3×10^{18} D/см^2.

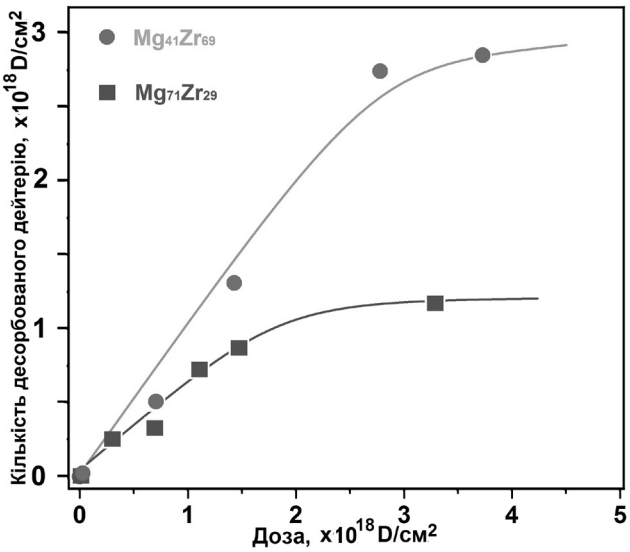


Рис. 3. Залежність загальної кількості десорбованого дейтерію від імплантаційної дози для композитів складу (●) $Mg_{41}Zr_{59}$ та (■) $Mg_{71}Zr_{29}$

У випадку композита складу $Mg_{71}Zr_{29}$ насичення досягається при дозі 2×10^{18} см$^{-2}$. При цьому рівень насичення нижче майже в три рази. Аналіз даних свідчить, що збільшення концентрації магнію та, відповідно, зменшення концентрації цирконію призводить до зниження температури десорбції дейтерію із композитів складу $Mg_{70+x}Zr_{30-x}$ та до зниження концентрації утримуваного дейтерію.

Вплив концентрації титану на температурні діапазони десорбції дейтерію із Mg-Ti композитів

Найбільш характерні спектри термодесорбції іонно-імплантованого дейтерію із композитів системи Mg-Ti, приведені на рис. 4, дозволяють простежити еволюцію спектра термодесорбції як від складу композита, так і від дози імплантованого дейтерію. На цьому ж рисунку графічно представлені відповідні температури максимумів піків у спектрі термодесорбції дейтерію залежно від концентрації магнію в досліджених зразках для дози дейтерію 1×10^{18} D/см^2.

Можна спостерігати, що низька концентрація магнію та, відповідно, висока концентрація титану в композиті

проявляється в спектрі термодесорбції дейтерію наявністю одного піка із температурою максимуму при температурі 800/0950 К залежно від дози імплантованого дейтерію та складу композита (рис. 4 a, b). Однопіковий характер спектра термодесорбції дейтерію, що спостерігається в діапазоні значень концентрацій магнію 1–30 ат.% свідчить про однорідність структурного стану композитів у цьому діапазоні значень концентрацій компонент. Зі збільшенням концентрації магнію в композитах до складу $Mg_{30}Ti_{70}$ відбувається збільшення температури максимуму піка в спектрі термодесорбції дейтерію до температури 950 К, що свідчить про збільшення впливу магнію на температурний діапазон утримання дейтерію (див. рис. 4b).

Температурний діапазон десорбції дейтерію із композитів із високим вмістом титану перебуває в області твердого розчину дейтерію в ***б***-титані. Крім цього, для композитів складу $Mg_{30-x}Ti_{70+x}$ зі збільшенням імплантаційної дози в спектрах термодесорбції дейтерію спостерігається зсув температури максимуму піка в напрямку зниження температури, що спостерігалося раніше для зразків титану, що перебувають на підкладці [34]. При дозі 2×10^{18} D/см^2 у спектрах термодесорбції дейтерію композитів складу $Mg_{30-x}Ti_{70+x}$ з'являється додатковий, невеликий за інтенсивністю низькотемпературний пологий пік із температурою максимуму 300–400 К. Це свідчить, що процес утворення твердого розчину дейтерію в композиті завершився і почався процес утворення гідриду.

Збільшення концентрації магнію в композитах призводить до істотної зміни в спектрі термодесорбції дейтерію, що проявляється в різкому зменшенню температури десорбції дейтерію для композитів складу $Mg_{40+x}Ti_{60-x}$ (див. рис. 4 c, d). Східчастий вигляд кривої залежності температури максимуму термоактивованого виділення дейтерію із композитів зі зміною концентрації магнію свідчить про наявність двох різних структурних станів системи залежно від співвідношення компонентів. При цьому в кожному зі досліджуваних станів визначальну роль відіграє одна із компонентів – магній або титан.

Структура спектра термодесорбції дейтерію із композитів складу $Mg_{40+x}Ti_x$ має істотну залежність від дози імплантованого дейтерію. При малих імплантаційних дозах (3×10^{15} D/см^2) у спектрі спостерігається тільки один високотемпературний пік із температурою максимуму 850-900 К. Збільшення дози імплантованого дейтерію супроводжується розширенням температурного діапазону десорбції дейтерію в напрямку зниження температури (рис. 4d, криві 2 і 3). Починаючи із дози 1×10^{17} D/см^2, проявляється область десорбції дейтерію із температурою максимуму ~400 К (рис. 4d, крива 4), яка в процесі збільшення імплантаційної дози дейтерію трансформується в пік з температурою максимуму 400 К. Ріст

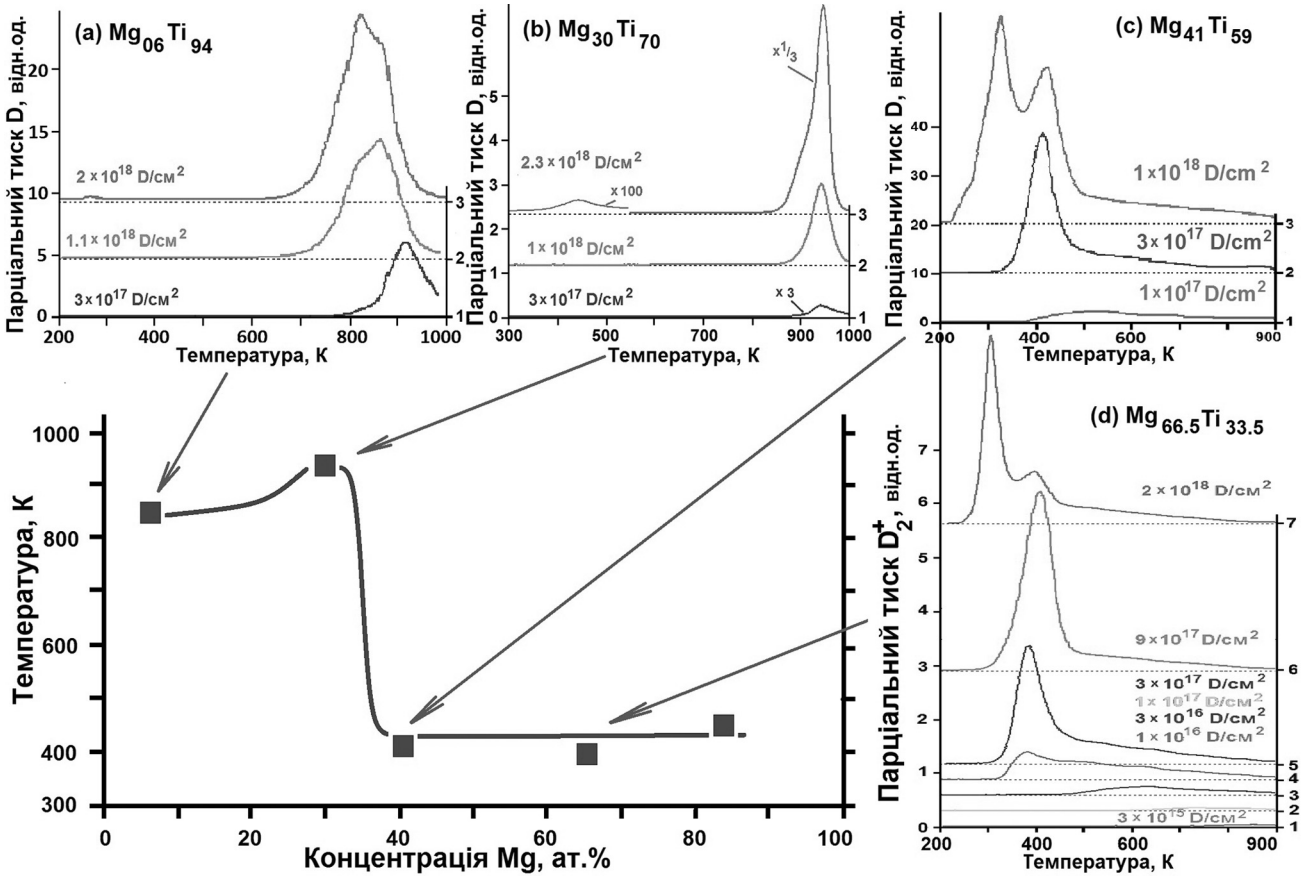


Рис. 4. Залежність температури максимуму термоактивованого виділення дейтерію від складу Mg-Ti композитів (■) (доза дейтерію 1×10^{18} D/см^2) та спектри термодесорбції дейтерію для композитів складу: (a) $Mg_{06}Ti_{94}$; (b) $Mg_{30}Ti_{70}$; (c) $Mg_{41}Ti_{59}$; (d) $Mg_{66,5}Ti_{33,5}$ [35]

інтенсивності цього піка триває аж до дози 9×10^{17} D/см^2 і він стає переважаючим (рис. 4d, криві 5 і 6). Подальше підвищення дози імплантованого дейтерію супроводжувалося зменшенням кількості утримуваного дейтерію та появою додаткової низькотемпературної області десорбції дейтерію із температурою максимуму при температурі 300–330 К (рис. 4d, крива 7). При цьому ріст інтенсивності низькотемпературного піка здійснюється як за рахунок знову імплантованого дейтерію, так і за рахунок дейтерію, що раніше утримувався при більш високій температурі. Такі зміни в спектрі термодесорбции дейтерію свідчать про структурну перебудову в імплантаційному шарі. Поява в спектрі термодесорбции додаткового низькотемпературного піка, який з ростом дози імплантованого дейтерію стає переважаючим і має температуру максимуму десорбції основного низькотемпературного піка ~300 К, свідчить про значне зниження температури десорбції дейтерію із Mg-Ti композитів при концентрації титану нижче 60 ат.% .

Аналіз ходу кривих, що ілюструють зміну кількості утримуваного дейтерію в композитах складу $Mg_{30}Ti_{70}$ та $Mg_{83,5}Ti1_{6,5}$, виявив істотну відмінність залежно від співвідношення компонентів композита. Для цієї області концентрацій головний вклад визначає титан (композити складу $Mg_{30-x}Ti_{70+x}$), спостерігається лінійний ріст кількості утриманого дейтерію при збільшенні імплантаційної дози аж до дози $2{,}3\times10^{18}$ D/см^2. Для композитів сполуки $Mg_{40+x}Ti_{60-x}$ спостерігається зменшення кількості утримуваного дейтерію, починаючи від дози 1×10^{18} D/см^2 з тенденцією виходу на насичення при імплантаційних дозах вище 2×10^{18} D/см^2.

У випадку композита складу $Mg8_{3,5}Ti_{16,5}$ насичення досягається при дозі 2×10^{18} D/см^2. При цьому рівень насичення нижче майже в три рази в порівнянні із композитом складу $Mg_{30}Ti_{70.}$ Із аналізу даних випливає, що збільшення концентрації магнію та, відповідно, зменшення концентрації титану (як і цирконію, див. рис. 3) призводить до зниження температури десорбції дейтерію та до зниження концентрації утримуваного дейтерію [36].

Температурні діапазони десорбції дейтерію із Mg-V композитів

Найбільш характерні спектри термодесорбції іонно-імплантованого дейтерію із композитів системи Mg-V, що дозволяють простежити еволюцію спектра термодесорбції як від складу композита, так і від дози імплантованого дейтерію, наведені на рис. 5. На цьому ж рисунку

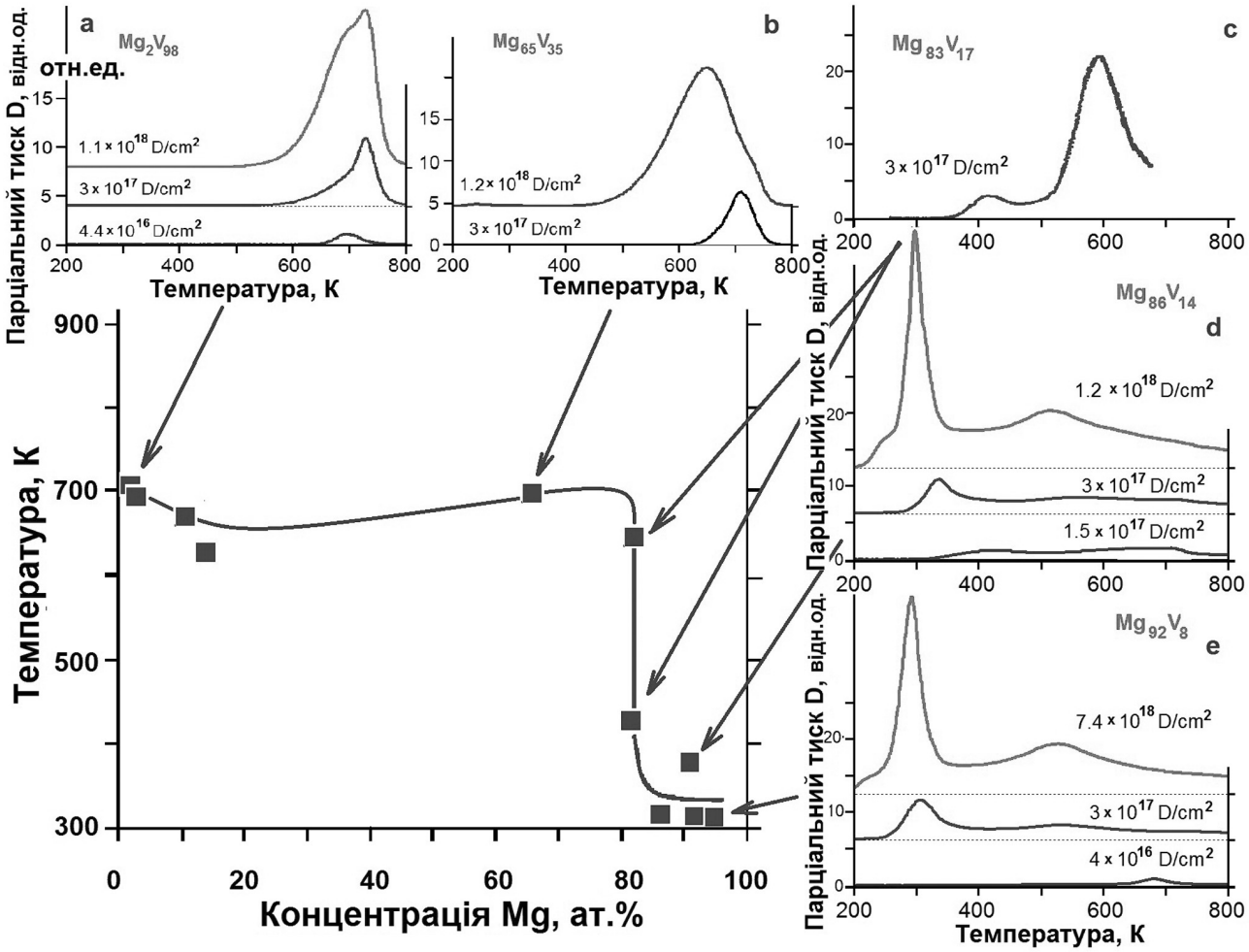


Рис. 5. Спектри термодесорбції дейтерію із композитів складу: (a)-$Mg_{02}V_{98}$; (b)-$Mg_{65}V_{35}$; (c)-$Mg_{83}V_{17}$; (d)-$Mg_{86}V_{14}$; (e)-$Mg^{92}V_{08}$ та залежність температури максимуму термоактивованого виділення дейтерію від складу композитів Mg-V (■) для дози дейтерію 3×10^{17} D/см^2 [38]

графічно представлені відповідні температури максимумів піків у спектрі термодесорбції дейтерію для дози дейтерію 3×10^{17} D/см^2 залежно від концентрації магнію.

Однопіковий характер спектра термодесорбції дейтерію, який спостерігається в діапазоні значень концентрацій магнію 1–80 ат.% Mg, свідчить про однорідність структурного стану композитів у цьому діапазоні значень концентрацій компонент (рис. 5a й 5b). При цьому, з ростом концентрації магнію прослідковується зрушення температури максимуму піка в спектрі термодесорбції в напрямку її зниження. Температурний діапазон десорбції дейтерію із композитів з високим умістом ванадію на температурній шкалі лежить в області твердого розчину дейтерію у ванадії.

У спектрі термодесорбции дейтерію з композита складу $Mg_{83}V_{17}$ поруч із основним піком термодесорбції дейтерію (Тм=600 К) з'явився додатковий, невеликий по інтенсивності більш низькотемпературний пологий пік, який у спектрі спостерігається починаючи від температури 300 К (Тм=430 К, див. рис. 5c) і свідчить про наявність істотних змін у структурному стані магній-ванадієвих композитів. Фактично спектр термодесорбції дейтерію виявив присутність трьох структурних утворів: двох із дискретними енергіями активації (піки з температурами максимумів 430 та 600 К) і протяжної низькотемпературної області десорбції між цими піками, що може свідчити про наявність аморфної складової у складі композита.

Подальше збільшення концентрації магнію в композитах призводить до якісних змін спектра виділення дейтерію. Наприклад, для композита стехіометрії $Mg_{86}V_{14}$ у порівнянні із композитом стехіометрії $Mg_{65}V_{35}$ спостерігається збільшення інтенсивності низькотемпературної ділянки в спектрі десорбції дейтерію (Тм ~300 К) і зменшення інтенсивності десорбції дейтерію високотемпературної частини спектра, яке проявляється як невелике за інтенсивністю пологе плато десорбції дейтерію в діапазоні температур 400–750 К (рис. 5d).

При цьому структура спектра термодесорбції дейтерію із композита складу $Mg_{86}V_{14}$ має залежність від дози імплантованого дейтерію. При малій дозі (4×10^{16} D/см^2) у спектрі присутній тільки один високотемпературний пік. Збільшення дози імплантованого дейтерію супроводжується розширенням температурного діапазону десорбції дейтерію в напрямку зниження температури (рис. 5d, криві 2 і 3). Представлені дані свідчать, що імплантовані атоми дейтерію спочатку заповнюють найвисокотемпературні із наявних уловлювачів у композиті. Такий результат раніше спостерігався для сталі Х18Н10Т, попередньо імплантованої іонами гелію [37].

Подальше зменшення концентрації ванадію в композитах не призводить до якісних змін спектра десорбції дейтерію. Спостерігаються тільки незначні зміни в значенні температури максимуму низькотемпературного піка в діапазоні температури ~300 К (рис. 5d і 5e). Низькотемпературний пік із ростом дози імплантованого дейтерію стає переважаючим та має максимальну швидкість десорбції при температурі ~300 К і свідчить про значне зниження температури десорбції дейтерію із Mg-V композитів при концентрації ванадію нижче 17 ат.% .

Важливою особливістю спектрів термодесорбції дейтерію із композитів складу $Mg_{86}+xV_{14-x}$ є те, що основна кількість імплантованого дейтерію виділяється при кімнатній температурі. При цьому наявність високотемпературної, невеликої за інтенсивністю широкої області десорбції дейтерію із нечітко виявленими піками наводить на думку, що композити із концентрацією ванадію нижче 17 ат.% перебувають в аморфному стані, характерну рису якого відображає спектр десорбції введеного дейтерію у вигляді безперервної широкої по температурній шкалі області десорбції дейтерію в діапазоні температур 300–800 К. Відзначимо, що внесок аморфної складової значний та становить величину 0,5 від усього утримуваного дейтерію.

Рентгеноструктурні дослідження

Рентгеноструктурні дослідження показали, що композити системи Mg-Zr рентгеноаморфні – на діфрактограмах можна спостерігати слабоінтенсивні лінії від молібденової підкладки та фон.

Висновки та перспективи для подальших досліджень у цьому науковому полі

Уперше створені композити із високою концентрацією елементів, що мають низьку розчинність та не формують подвійні фази (інтерметаліди), з використанням методу поатомного напилювання компонентів та досліджені температурні діапазони десорбції іонно-імплантованого дейтерію залежно від концентрації компонентів композитів Mg-Zr, Mg-Ti, Mg-V і дози імплантованого дейтерію.

Виявлено, що введення елементів, що мають низьку розчинність у магнії, призводить до зниження температури десорбції дейтерію (до значення 300–450 К) у порівнянні із виділенням зі зразків чистого магнію (700–800 К).

Східчастий вид кривої залежності температури максимуму термоактивованого виділення дейтерію із композитів від концентрації компонентів свідчить про наявність двох різних структурні станів у системах Mg-Ti, Mg-Zr, Mg-V.

Збільшення концентрації магнію та, відповідно, зменшення концентрації цирконію призводить до зниження температури десорбції дейтерію із композитів складу $Mg_{70+x}Zr_{30-x}$ та до зниження концентрації утримуваного дейтерію.

Причиною зниження температури десорбції дейтерію можуть бути ниткоподібні включення із атомів нерозчинного компонента, що утворюються в процесі виготовлення та нагрівання зразка. Наявність ниткоподібних включень із атомів нерозчинного компонента створюють дифузійні канали для дейтерію через поверхневий бар'єр та забезпечують десорбцію дейтерію при відносно низькій температурі.

Отримані дані по десорбції водню на прикладі композитів Mg-Ti, Mg-Zr, Mg-V свідчать про перспективність пошуку матеріалів накопичувачів водню, у складі яких є хімічні елементи із низькою розчинністю в магнію та ті, що не формують подвійні фази із ним.

Необхідно розширити та поглибити дослідження на предмет з'ясування фізичної природи виявленого ефекту по зниженню температури десорбції водню із отриманих

композитів, вивчити кінетику процесу поглинання та виділення водню при насиченні воднем із газової фази.

Вважається важливим досліджувати композити на основі алюмінію, гідриди якого можуть утримувати до 10 мас.% водню (у гідриді магнію може втримуватися до 7,6 мас.% водню).

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. *Asano K., Enoki H., Akiba E. Synthesis of Mg–Ti FCC hydrides from Mg–Ti BCC alloys. // J. Alloys Compd. – 2009.– **478**. – P. 117–120.*

2. *Broedersz C. P., Gremaud R., Dam B., Griessen R., Løvvik O.M. Highly destabilized Mg-Ti-Ni-H system investigated by density functional theory and hydrogenography. // Phys. Rev. B – 2008. – **77**. – 024204.*

3. *Checchetto R., Bazzanella N., Miotello A., Mengucci P. Catalytic properties on the hydrogen desorption process of metallic additives dispersed in the MgH2 matrix. // J. Alloys Compd. – 2007. – **446–447. –** P. 58–62.*

4. *Chen M., Yang X-B., Cui J., Tang J-J., Gan L-Y., Zhu M., Zhao Y-J. Stability of transition metals on Mg(0001) surfaces and their effects on hydrogen adsorption. // Int. J. Hydrogen Energy. – 2012. – **37.** – P. 309-317.*

5. *Cakmak G., Karoly Z., Mohai I., Ozturk T., Szepvolgyi J. The processing of Mg-Ti for hydrogen storage; mechanical milling and plasma synthesis. // Int. J. Hydrogen Energy. – 2010. – **35**. – P. 10412-10418.*

6. *Danaie M., Tao S.X., Kalisvaart P., Mitlin D. Analysis of deformation twins and the partially dehydrogenated microstructure in nanocrystalline magnesium hydride (MgH2) powder. // Acta Mater. 2010. – **58**. – P. 3162–3172.*

7. *Kwon S., Baek S., Mumm D., Hong S., Song M. Enhancement of the hydrogen storage characteristics of Mg by reactive mechanical grinding with Ni, Fe and Ti. // Int. J. Hydrogen Energy. – 2008. – 33. – P. 4586–4592.*

8. *Liu T., Zhang T., Qin C., Zhu M., Li X. Improved hydrogen storage properties of Mg–V nanoparticles prepared by hydrogen plasma–metal reaction. // J. Power Sources. – 2011. – **196**. – P. 9599– 9604.*

9. *Leegwater H., Schut H., Egger W., Baldi A., Dam B., Eijt S.W.H. Divacancies and the hydrogenation of Mg-Ti films with short range chemical order. // Appl. Phys. Let. – 2010. – **96.** – 121902.*

10. *Liang J.J. Theoretical insight on tailoring energetics of Mg hydrogen absorption/desorption through nano-engineering. // Appl. Phys. A – 2005. – **80.** – P. 173–178.*

11. *Park M.S., Janotti A., Van de Walle C.G. Formation and migration of charged native point defects in MgH2: First-principles calculations. // Phys. Rev. B – 2009. – **80.** – 064102.*

12. *Pasquini L., Callini E., Brighi M., Boscherini F., Montone A., Jensen T.R., Maurizio C., Antisari M.V., Bonetti E. Magnesium nanoparticles with transition metal decoration for hydrogen storage. // J Nanopart Res. – 2011. – **13.** – P. 5727–5737.*

13. *Shao H., Liu T., Wang Y., Xu H., Li X. Preparation of Mg-based hydrogen storage materials from metal nanoparticles. //J. Alloys Compd. – 2008. – **465**. – P. 527–533.*

14. *Song Y., Guo Z. X., Yang R. Influence of selected alloying elements on the stability of magnesium dihydride for hydrogen storage applications: A first-principles investigation. // Phys. Rev. B – 2004. – **69.** – 094205.*

15. *Srinivasan S., Magusin P.C.M.M., Kalisvaart W.P., Notten P.H.L., Cuevas F., Latroche M., van R.A. Santen. Nanostructures of Mg0.65Ti0.35Dx studied with x-ray diffraction, neutron diffraction, and magic-angle-spinning ^{2}H NMR spectroscopy. // Phys. Rev. B – 2010. – **81.** – 054107.*

16. *Sakintuna B., Lamari-Darkrim F., Hirscher M. Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review. // Int. J. Hydrogen Energy. – 2007. – **32.** – P. 1121–1140.*

17. *Tan Z., Chiu C., Heilweil E.J., Bendersky L.A. Thermodynamics, kinetics and microstructural evolution during hydrogenation of iron-doped magnesium thin films. // Int. J. Hydrogen Energy. – 2011. – **36**. – P. 9702–9713.*

18. *Jain I.P., Lal C., Jain A. Hydrogen storage in Mg: A most promising material. // Int. J. Hydrogen Energy. – 2010. – **35**. – P. 5133–5144.*

19. *Vermeulen P., Graat P.C.J., Wondergem H.J., Notten P.H.L. Crystal structures of MgyTi100-y thin film alloys in the as-deposited and hydrogenated state. // Int. J. Hydrogen Energy. – 2008. – **33.** – P. 5646–5650.*

20. *Wu G., Zhang J., Wu Y., Li Q., Chou K., Bao X. Density functional theory study of hydrogenation mechanism in Fe-doped Mg(0001) surface. // Appl. Surf. Sci. – 2009. – **255.** – P. 6338–6344.*

21. *International Symposiums on Metal-Hydrogen Systems – Fundamentals and Applications" (MH2014), Manchester, United Kingdom, 2014; (MH2012), Kyoto, Japan; (MH2010), Москва, Россия, 2010; (MH2008), Reykjavik, Iceland, 2008.*

22. *Международные конференции "Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами (IHISM'15, Москва, Россия). (IHISM'14, Саров, Россия). (IHISM'12, Н.-Новгород, Россия); (IHISM'11-Junior" Звенигород, Россия); (IHISM'10", Воронеж, Россия, 2010); (IHISM'09, Саров, Россия).*

23. *XI Международная конференция "Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов". Ялта, Крым, Украина, 2009.*

24. *Varin, R.A. Varin, T. Czujko, Z. S. Wronski. Nanomaterials for Solid State Hydrogen Storage. – 2009. – Springer. – 338 p.*

25. *Андриевский Р.А. Водород в наноструктурах. // УФН. – 2007. – **177.** – С. 721-735.*

26. *Jia Y., Sun C., Shen S., Zou J., Mao S.S., Yao X. Combination of nanosizing and interfacial effect: Future perspective for designing Mg-based nanomaterials for hydrogen storage. // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2015. – **44.** – P. 289–303.*

27. *Puszkiel J.A., Larochette P.A, Gennari F.C. Thermodynamic and kinetic studies of Mg–Fe–H after mechanical milling followed by sintering. // J. Alloys Compd. – 2008. – **463.** – P. 134–142*

28. *Єршова О.Г., Добровольський В.Д., Солонін Ю.М. Механічні сплави Mg-Me (Me = Al, Ti, Fe): дослідження воденьсорбційних властивостей, термічної стійкості та кінетики процесу десорбції водню. // Фізика і хімія твердого тіла. – 2013. – **14**, – №1. – С. 101–107.*

29. *Dobrovol'skii V.D., Radchenko O.G., Solonin Yu.M., Gorbachuk N.P. Structural studies of materials tehermal stability of hydride phase obtained By mechanical treatment of Mg-10mass%Fe in hydrogen under pressure. // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 2006. – **45,** Nos. 7-8. – P. 381–386.*

30. *Li Q., Liu J., Choua K.C., Lin G.W., Xu K.D. Synthesis and dehydrogenation behavior of Mg–Fe–H system prepared under an external magnetic field. // J. Alloys Compd. – 2008. – **466**. – P. 146–152.*

31. *Roy A., Janotti A., Van de Walle. C.G. Effect of transition-metal additives on hydrogen desorption kinetics of MgH2. // Appl. Phys. Lett. – 2013. – **102**. – 033902.*

32. *Neklyudov I.M., Morozov O.M., Kulish V.G., Zhurba V.I., Lomino N.S., Ovcharenko V.D., Kuprin O.S. Threshold character of temperatures on deuterium desorption from the Mg-Zr composite. // IOP Conf. Series:Mater. Sci. Eng. – 2011. – **23.** – 012028.*

33. *Ружицкий В.В., Грибанов Ю.А., Рыбалко В.Ф., Хазан С.М., Морозов А.Н., Мартынов И.С. Многоцелевая экспериментальная установка "СКИФ". // Вопросы атомной науки и техники. Сер. "Физика радиац. повреждений и радиац. материаловедение". – 1989. – Вып. 4/51/. – С. 84–89.*

34. *Неклюдов И.М., Морозов А.Н., Кулиш В.Г. Температурные диапазоны стабильности гидридных фаз системы TiD.// Материаловедение. – 2005. – №11. – С. 45–56.*

35. *Morozov O.M., Kulish V.G., Zhurba V.I., Neklyudov I.M., Progolaieva V.O., Kuprin A.S., Lomino N.S., Ovcharenko V.D., Kolodiy I.V., Galitskiy O.G. Deuterium desorption temperature from Mg-Ti composites prepared by method of atom-by-atom mixing of components. // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. – 2013. – **49.** – 012013.*

36. *Morozov O.M., Kulish V.G., Zhurba V.I., Neklyudov I.M., Progolaieva V.O., Kuprin A.S., Lomino N.S., Ovcharenko V.D., Galitskiy O.G. Effects of Concentration Titanium on Threshold Character of Deuterium Desorption Temperature Range from Mg–based Composites. // Proc. Int. Conf. Nanomaterials: Appl. and Prop. (NAP-2013). – 2013. – **2,** No 4. – 04NEA04. – 4 p.*

37. *Неклюдов И.М., Морозов А.Н., Кулиш В.Г., Журба В.И., Галицкий А.Г. Удержание изотопов водорода в стали Х18Н10Т, имплантированной ионами гелия. // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Термоядерный синтез. – 2008. – Вып. 2. – С. 41–46.*

38. *Neklyudov I.M., Morozov O.M., Kulish V.G., Zhurba V.I.. Lomino N.S., Ovcharenko V.D., Kuprin O.S. Threshold character of temperatures on deuterium desorption from the Mg-V composite. // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. – 2012. – **38.** – 012061.*

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ СОРБЦІЇ-ДЕСОРБЦІЇ ВОДНЮ ВУГЛЕЦЕВИМИ НАНОТРУБКАМИ

Для широкого використання водню в енергетиці, зокрема у паливних елементах для транспорту, потрібні надійні системи його збереження. Останні два десятиріччя проблеми адсорбції водню нанотрубками притягують все більше уваги дослідників, особливо з урахуванням екологічної чистоти водневого палива.

ВНТ можуть адсорбувати гази при високому тиску або при електрохімічному насиченні [1]. Але "сирі", тобто одержані тим чи іншим методом без подальшої обробки, ВНТ мають низьку адсорбційну ємність, непридатну для практичного використання. Проте, у численних дослідженнях показана можливість істотного підвищення адсорбційної ємності шляхом термічної, термобаричної, кислотної, парової або вуглекислотної та ін. активації.

Нижче наведені окремі приклади.

Спеціально оброблені НТ діаметром 1,85 нм можуть зберігати при кімнатній температурі та тиску 10 МПа до 4,2% (масових) водню, з яких близько 80% може виділитись при 0,1 МПа та кімнатній температурі, а решта – при нагріванні [2].

В роботі [3] наведені результати впливу попередньої обробки ВНТ на адсорбцію водню при тиску 10 МПа та Т = 293 К:

- механохімічна обробка (30 хв.), щавлення (65%-ва HNO_3, 72 год.) – 2,67 мас.% H_2;
- механохімічна обробка (30 хв.), щавлення (65%-ва HNO_3, кип'ятіння) – 1,16 мас.% H_2;
- нагрівання з NaOH (3 моль/л, 1 год.), промивання H_2O, сушіння при 373 К (2 год.), пропікання при 823 К (1 год.), обробка H2SO4 (15%, 1,5 год.), нагрівання при 373 К (10 хв.), промивання H_2O, сушіння при 373 К – 5,15 мас.% H_2.

В патенті [4] запропонований метод очищення вуглецевого наноматеріалу від функціональних груп оксидного типу шляхом відпалу в інертному газі при 773 К, з подальшою витримкою в струмі молекулярного водню при 773 К, а далі насичують адсорбент воднем при 300 бар, 1000 К протягом 300 год. до досягнення вмісту інтеркальованого водню 10 мас.% та більше.

З метою підвищення адсорбційної ємності ВНТ по водню розроблений метод відкриття нанотрубок, який полягає в окисленні зразка, попередньо дегазованого у вакуумі при 970 К [5]. Як окислювач, використовувалась водяна пара при 375–975 К, після чого стандартний пік десорбції підвищувався у три рази в діапазоні 250–300 К.

* * *

Аналіз відомих технологій одержання вуглецевих нанотрубок (ВНТ) показує, що більшість низькотемпературних процесів так чи інакше пов'язана з конверсією вуглеводнів при різних температурних режимах [6]. Ці технології відрізняються каталізаторами, що застосовуються, та методами їх одержання. У цьому дослідженні використані зразки матеріалу, який вміщує вуглецеві нанотрубки (ВНТ), одержані в Інституті газу НАН України, м. Київ [7], із застосуванням у ролі реакційного газу продуктів повітряної конверсії природного газу зі строго контрольованими водневими, вуглецевими та кисневими потенціалами.

В серії лабораторних експериментів з технології виробництва вуглецевих нанотрубок одержано ряд зразків вуглецевого матеріалу, який вміщує нанотрубки. Відібрано 8 зразків для проведення експериментів з дослідження процесів адсорбції та десорбції вуглецевих наноматеріалів.

Схема установки. Принцип роботи

Для дослідження адсорбційних властивостей наноматеріалів розроблено та виготовлено лабораторну установку, основним вузлом якої є контейнер з сорбентом 4, уміщений у нагрівальну піч 3, рівень нагрівання в якій керується вузлом 6. На вході в установку встановлено балони 1 з інертним газом (N_2) та воднем, далі – калібрований об'єм 2. Температура в контейнері вимірюється термопарою, сигнал з якої обробляється автоматичним цифровим перетворювачем 7 і надходить до комп'ютера 9. Склад та концентрації домішок у водні визначаються на хроматографі 8. З реакційного об'єму газ може надходити до системи мірних бюреток 10; U-подібний індикатор тиску служить для контролю тиску у скидній лінії. На подальших етапах дослідження установку було дооснащено датчиком тиску 12 та вакуумним насосом 13. Модернізована установка показана на Рис. 1.

Значення тиску в процесі випробувань вимірювались зразковим манометром кл. 0,6 за ГОСТ 2405-72. Після модернізації установка випробувана на щільність при підвищенні тиску до 5 МПа та температури в середині контейнеру 300 °С протягом 6 годин, в результаті чого виявились втрати тиску, які перевищують межу чутливості вимірювальних приладів. Результати випробувань надані на рис. 2.

Як видно з рисунку (нижня крива), зниження тиску протягом 6 годин складало 0,25 МПа, що значною мірою перевищує припустиму величину похибки, і для підвищення точності вимірів було розроблено спеціальний запірний кран. Після заміни кранів установка була випробувана під тиском 5 МПа на протязі 6 год.; в подальших експериментах зниження тиску знаходилося в межах паспортної похибки манометру.

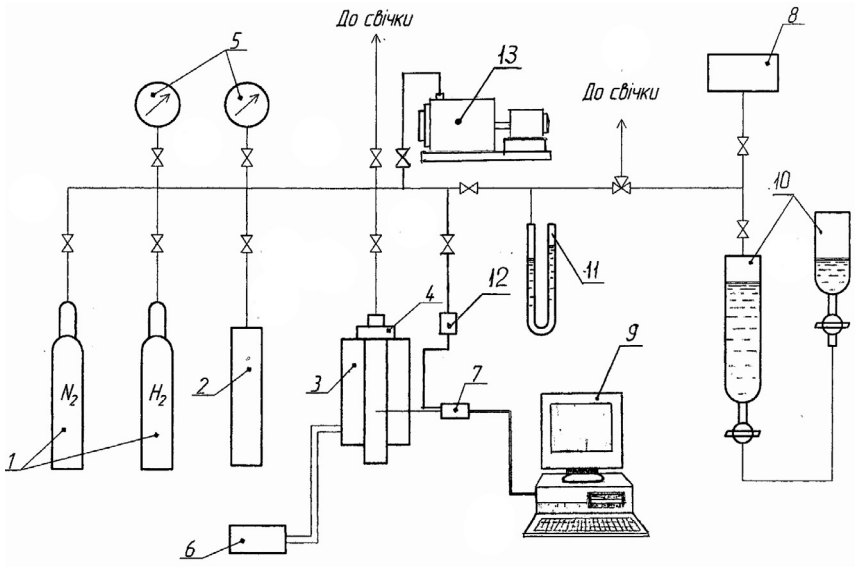


Рис. 1. Схема модернізованої лабораторної установки: 1 – балон; 2 – калібрований обтєм; 3 – піч; 4 – контейнер; 5 – манометри; 6 – вузол керування нагрівом; 7 – АЦП; 8 – хроматограф; 9 – компютер; 10 – вузол вимірювання обтєму H_2; 11 – індикатор тиску; 12 – датчик тиску; 13 – вакуумний насос.

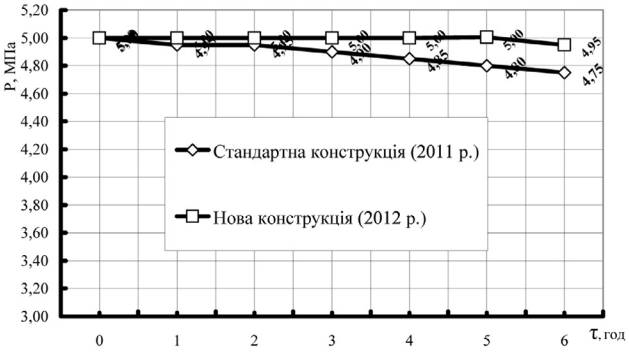


Рис. 2. Результати випробувань на щільність кранів нової та стандартної конструкції.

* * *

Для автоматизації процесу отримання результатів експерименту було розроблене програмне забезпечення та створена комп'ютеризована система, яка включає в себе модуль вимірювання температур та спеціальний вимірювальний модуль, придатний для підключення декількох аналогових хроматографів. Аналізи складу газової суміші проводились на хроматографі ХЛ-6, модернізованому у відповідності до вимог системи. Під час експериментів проводились аналізи водню на чистоту, в тому числі на наявність метану, який теоретично може утворюватись при нагріванні зразку в процесі десорбції. Подальші дослідження можливості вилучення водню з газових сумішей (типу конвертованого газу) вимагатимуть повного аналізу складу газу до та після циклу "сорбція-десорбція".

Впроваджена технологія випробувана при аналізах калібрувальних газових сумішей, виготовлених за стандартами ДСТУ підприємством Укрметртестстандарт, а далі – в процесах проведення лабораторних експериментів. Випробування виявили деякі переваги над хроматографом Agilent (США): завдяки прийнятій методиці аналізу (адсорбент: активоване вугілля, газ-носій: аргон, температура колонки: 90 °С та ін.) час одного аналізу, включаючи віддувку, складає 25–30 хвилин – у порівнянні з Agilent, за методикою якого можна провести 2, максимум 3 аналізи за робочий день.

Методика проведення експерименту

Перед початком експерименту проводились випробування на щільність. В систему подавався інертний газ (азот) під тиском 10 МПа при нормальній температурі та закритих вентилях В2, В3, В6, В7 та В8, після чого вентиль В1 закривався, і система витримувалась під тиском; спад тиску спостерігався за допомогою одного з манометрів 5 при відкритому вентилі В5. Зареєстрований витік газу протягом 3,5 годин відповідав спаду тиску 0,3 МПа. Таким чином, відносна похибка визначення тиску сорбції внаслідок втрати газу в системі складала 3%.

Для вимірювання внутрішнього об'єму (V_0) система заповнювалася газом під тиском p, який фіксувався другим манометром 5 при відкритому вентилі В6. Далі надлишок газу в системі через вентилі В8 – В10 та вузол вимірювання об'єму 10 скидався в атмосферу до нормального тиску (p_0); при цьому вимірювався його об'єм $V_{надл}$.

При постійній температурі (з урахуванням того, що $RT = const$):

$p \times V_0 = p_0 \times V$, де:

$V = V_0 + V_{надл}$;

$V_{надл}$ – надлишковий об'єм, який скидався в атмосферу;

V_0 – внутрішній об'єм системи;

p_0 – нормальний тиск, звідки:

$$V_0 = V_{надл} \times p_0 / (p - p_0)$$

Відносна похибка визначення V_0 складається з похибок вимірювання $V_{надл}$ та p. Об'єм вимірювався мірним циліндром 100 мл з ціною поділки 0,1 мл; тиск вимірювався

манометром зі шкалою 4 кгс/см^2 класу 0,4 (ціна поділки 0,016 кгс/см^2). Відносна похибка:

$$\varepsilon = (0{,}1/100 + 0{,}016/4) \times 100\% = 0{,}5\%$$

Внутрішній об'єм системи складав 85 дм^3.

Після проведених вимірів система продувалася азотом шляхом кількаразової подачі його під тиском до 20 кгс/см^2 (2 МПа) та скидання тиску до атмосферного, після чого закривали вентиль В1, відкривали В2 та повторювали операцію, подаючи водень та доводячи концентрацію азоту (за розрахунком) до < 0,01% об'ємних.

В ході експерименту система заповнювалась воднем під належним тиском та витримувалась протягом 2,5–3 годин, після чого надлишковий водень скидався до нормального тиску. Далі починалось нагрівання контейнеру від нормальної температури до 300 °С. Одночасно фіксувалась температура всередині контейнеру та кількість водню, що вийшов з системи.

Процес нагрівання провадився ступенево – за ~20 хв. до 100 °С, витримка при $T = const$ протягом 30 хв., і так далі до 300 °С.

Обробка результатів

Для відпрацювання методики експерименту та визначення точності отриманих результатів, перших досліди провадились на зразку з очікувано низькою водневою ємністю, як показано нижче.

Зразок: 31 К, маса: 10,866 г; заповнення контейнеру на глибину 15,0 см.

Об'єм заповнення: $1{,}9^2 \times 15 = 42{,}5$ см^3

Насипна щільність заповнення: $10{,}866 / 42{,}5 = 0{,}256$ г/см^3

Зіступ зразка після 2 дослідів: на глибину 6,0 см

Щільність після зіступу: $0{,}256 \times 150/(150-60) = 0{,}427$ г/см^3

На першому етапі проведено 7 дослідів, в яких одержані практично однакові результати: коливання температури – ≤ 20–30°, об'єму, що вимірювався – 0,2–0,3 см^3; результати знаходяться в межах припустимої помилки вимірювальних приладів.

Встановлено, що процес десорбції практично закінчується при температурі (120 ± 10)°С; об'єм водню, що виділився при вказаній температурі, складає 32 см^3. При подальшому підвищенні температури до 300 °С виділення водню не відбувалось. Відносна похибка вимірювання об'єму десорбованого водню: $\varepsilon = \pm 0{,}6\%$.

Розрахунок поправки на розширення водню в контейнері при температурі вищій від нормальної. Об'єм контейнеру (див. вище) – 42,5 см^3. Температура водню в контейнері в момент закінчення процесу десорбції: 120°С (393 К). Рівняння стану ідеального газу в ізобаричному процесі: V/T = const, звідки:

V/T = V0/T0, де V0 та T0 – параметри газу при нормальних умовах. $V0 = 42{,}5 \times 298 / 393 = 32{,}2$ (см^3). Поправка: 42,5 – 32,2 = 10,3 (см^3). Об'єм десорбованого водню: 32,0 – 10,3 = 21,7 (см^3)

Розрахунок водневої ємності. Маса десорбованого водню: $m_{H2} = 2 \times 21{,}7 / 22\,400 = 0{,}00194$ (г). Воднева ємність: $0{,}00194 / 10{,}866 \times 100\% = 0{,}02\%$ (масових).

Обрана методика дозволяє визначати водневу ємність наносорбенту з достатньою точністю.

Лабораторні дослідження процесів адсорбції та десорбції водню

При проведенні основних досліджень на вході в установку був встановлений, замість азоту, балон з аргоном особливої чистоти Ar марки ОЧ з вмістом домішок, згідно паспорту, (ppm): $O_2 = 2$; $H_2O = 2$, $C_mH_n = 1$, $N_2 = 1$, а також з воднем чистим ДСТУ 2655-94 Водень. Використання аргону дозволило уникнути шкідливих домішок в процесі сорбції, в першу чергу – вільного кисню. Калібрований об'єм 2 разом з манометром 5 (правим) був вилучений зі схеми. Температура в контейнері вимірювалась термопарою, сигнал з якої оброблявся автоматичним цифровим перетворювачем 7 і надходив до комп'ютера 9. Склад та концентрації домішок у водні визначались на хроматографі. Сорбція водню зразком наносорбенту відбувалась у контейнері 4 під контрольованим тиском, що вимірювався зразковим манометром 160 кг/см^2 (16 МПа), модель 1226, клас точності 0,15. Десорбція здійснювалась шляхом скидання тиску та нагрівання контейнеру.

Результати експериментів наведені у таблиці 1.

Таблиця 1.

Результати досліджень водневої ємності зразків вуглецевих наносорбентів

Порядкові №№	Зразок №	G зразку г	Vзразку см^3	Густина г/см^3	V(H_2) сорбований см^3	v(H_2) *) см^3 H_2/г	Тиск сорбції МПа
1	**24-К**	10,33	36,0	0,29	6,60	0,64	p = 1
2	**53-К**	10,68	38,0	0,28	9,5	0,89	p = 1
3	**25-К**	9,04	29,5	0,31	8,6	0,95	p = 1
4	**60-К**	8,05	18,0	0,45	8,3	1,03	p = 1
5	**57-К1**	9,83	30,0	0,33	15,7	1,60	p = 1
6	**32-К**	13,24	37,0	0,36	21,2	1,60	p = 1
7	**64-К**	2,6	17,0	0,15	5,9	2,27	p = 1
8	**64-К**	2,6	17,0	0,15	8,4	3,23	p = 1
9	**21-К**	11,90	39,0	0,31	34,6	3,91	p = 1
10	**21-К**	11,37	35,0	0,32	38,30	3,37	p = 1
11	**21-К**	11,37	35,0	0,32	8,70	0,77	p = 1
12	**21-К**	11,37	35,0	0,32	3,10	0,27	p = 1
13	**21-К**	11,28	38,0	0,30	11,4	1,01	p = 10
14	**21-К**	11,28	38,0	0,30	15,6	1,38	p = 10
15	**21-К**	11,28	38,0	0,30	0,7	0,06	p = 10
16	**21-К**	11,28	38,0	0,30	5,5	0,49	p = 10

*) питома ємність сорбенту.

Дослідження проводилися з метою налаштування і перевірки працездатності нової сорбційної установки та її придатності для деяких методів активації сорбентів, – наприклад, методів термобаричної та термохімічної активації. Досліди №№ 10–12 були проведені за методом "тренувань", тобто термобаричної активації сорбенту: повторної обробки тиском 1 МПа, скиданням до 0,1 МПа та нагріванням до 300°С. Досліди 13–16 – за тією ж методикою при тиску до 10 МПа.

Щодо наведених у таблиці результатів, то видно, що найбільш перспективними для подальших досліджень є зразки 64-К та 21-К (порядкові №№ 7–10). Мікроструктура цих зразків при дослідженні на електронному мікроскопі виглядала найбільш деформованою ("пошкодженою"). З огляду на те, що зміна умов виготовлення зразків не носила системного характеру, доцільним є продовження напрацювання зразків за тих самих умов, при незначних варіаціях параметрів. Планується дослідження ряду інших медодів активаціїї сорбенту, в першу чергу, хіміко-термічних.

На загал, проведенні дослідження показали зручність і високу продуктивність нової дослідної установки та її досить сучасне програмне забезпечення. Показана можливість її використання для термічних і термобаричних методів активації сорбентів

Висновки

1. В лабораторних умовах одержано ряд зразків вуглецевого матеріалу, з них 8 зразків відібрані та досліджені як наносорбенти водню при тиску 1 та 10 МПа, температурі 15 – 20°С та десорбції при 0,1 МПа, 300 °С.

2. Встановлено, що питома ємність сорбенту, одержаного за різними технологіями, знаходиться в межах від 0,64 (min) до 3,37 (max) $см^3$ H_2/г.

3. Відпрацьована методологія експерименту з урахуванням похибок вимірів та похибок обробки результатів.

4. Для проведення досліджень на сучасному рівні розроблено програмне забезпечення, створена комп'ютеризована система вимірювань та обробки результатів експерименту, побудована за ідеологією відкритих систем, що дозволяє використовувати будь-яку систему з програмним забезпеченням, яке підтримує міжнародний стандарт МЕК61-131.

5. Проведені дослідження показали зручність і високу продуктивність нової дослідної установки та її досить сучасну "інтелектуальну" складову. Показана можливість її використання для термічних і термобаричних методів активації сорбентів.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Э.Г.Раков, Химия и применение углеродных нанотрубок. Успехи химии, 70 (10), 2001.

2. C.Liu, Y.Fan, M.Liu, H.T.Cong, H.M.Dresselhaus/ Science, 286, 1127 (1999) Д. Chem. Eng. News, 78 (9), 36 (2000)

3. 155. H.W Zhu, A.Chen, Z.Q.Mao, C.L.Xu, X.Xiao, B.Q.Wei, J.Liang, D.H.Wu. J. Mater. Sci. Lett., 19, 1237 (2000)

4. Способ получения высококомпактного водорода (РФ № 2477704), Нечаев Ю.С., публикация 20.03.2013.

5. Dillon A.C., Bekkedahl T.A., Jones K.M., Heben M.J. The oxidative opening and filling by hydrogen of single wall carbon nanotubes // Proceeding of the Symposium on Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials. – 1996. – Vol. 3. – pp. 716–727.

6. Мищенко С.В., Ткачев А.Г. Углеродные наноматериалы. Производство, свойства, применение. // М., "Машиностроение", 2008, 320 с.

7. A.Khovavko, A.Sviatenko, V.Kotov, B.Bondarenko, A.Nebesniy, D.Filonenko. Technology of carbon nanotubes production in gas mixtures containing carbon monoxide. Phys. Status Solidi C 10, No. 7–8, 1180–1182 (2013) DOI 10.1002/pssc.201200971.*

НАНОКОМПОЗИТНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ ДІОКСИДУ ТИТАНУ ЯК ПРОТОНГЕНЕРУЮЧІ ДОБАВКИ ПОЛІМЕРНИХ МЕМБРАН ПАЛИВНИХ ЕЛЕМЕНТІВ

Стан проблеми

Розробка нових екологічно чистих джерел енергії є важливим завданням сучасної науки і техніки. Одним з привабливих напрямів у сфері розвитку альтернативних джерел енергії є розробка паливних елементів (ПЕ) на основі протонпровідних мембран (ПМ), що володіють протонної провідністю. Найбільш широко використовуваними ПМ є перфторовані сульфокислотні мембрани типу Nafion які широко застосовуються для виробництва паливних елементів. Дві суттєві проблеми гальмують на цей час розвиток досліджень і виробництва паливних елементів з ПМ як пристрою, що виконує функцію поновлюваного джерела енергії [1] . Перша стосується оптимізації робочих параметрів роботи ПЕ, друга вибору матеріалів компонентів ПЕ [2]. Оптимізація параметрів роботи сучасних ПЕ наразі пов'язана з спробами збільшення інтервалу робочих температур [2]. Досягнення такого ефекту вимагає модифікації або заміни матеріалів компонентів ПМ на такі, що відповідають висунутим вимогам [1–2]. З електрохімічної точки зору, збільшення температури процесів, що проходять в ПМ повинно приводити до підвищення продуктивності і ефективності паливних елементів. Однак в реальних процесах це не є однозначним, збільшення робочої температура супроводжується, як правило, значною втратою продуктивності ПЕ. Основною причиною такого ефекту є втрата води в просторово обмеженій структурі традиційно використовуваної ПМ Nafion при збільшенні робочої температури. Відомо, що для ПМ виготовлених на основі Nafion характерна висока стабільність в окиснювальному та відновному середовищах, механічна стійкість, відмінна протонна провідність (0,07–0,23 См при 100 % відносній вологості), але в той же час мембрани швидко зневоднюються при T > 80 °C, мають проникність (кросовер) палива та продуктів і втрачають стабільність при T > 100 °C [3]. Отже сучасні вимоги до підвищення робочих температур ПЕ з ПМ, їх продуктивності стимулюють необхідність розробки нових або функціоналізації наявних матеріалів такими, що здатні утримувати молекули води при температурах 130 °C і вище [4]. Вирішення цих проблем може зробити ПЕ на основі ПМ конкурентоспроможними на ринку екологічно чистих і ефективних джерел енергії.Дослідження способів розробки і вдосконалення Nafion-неорганічних композитних ПМ є одним з найбільш перспективних підходів для створення протонпровідних мембран ПЕ з покращеними характеристиками. Для одержання таких композитних систем можливе використання таких комбінацій полімерної та неорганічної складових:

- полімерна матриця виконує протонпровідну функцію, неорганічна складова вдосконалює механічні властивості, термо- та хімічну стабільність, і вологозбереження;
- як полімер, так і наповнювач, мають протонну провідність та інші необхідні експлуатаційні властивості;
- полімер і неорганічні частинки мають синергетичний вплив одна на одну, чим поліпшують властивості композиту в цілому.

Неорганічні фази, зокрема на основі діоксиду титану і кремнію характеризуються високою питомою поверхнею і здатні утримувати воду при температурах близько 130 °C [4,5]. Відомо, що висока питома поверхня і морфологія неорганічної фази можуть бути суттєвим фактором впливу на продуктивність композитних ПМ при підвищених температурах [5-7].

Найбільш дослідженими є композитні ПМ Nafion-SiO_2 [7,9]. Встановлено, що при підвищених температурах (понад 80 °C) провідність модифікованих ПМ значно вище провідності не модифікованого Nafion, досягаючи при 100 °C значень порядку 10^{-5} См/см. Введення інших нанорозмірних оксидів в полімерну матрицю призводить до практично тих же результатів, що і SiO_2. Показана можливість використання неорганічних добавок що мають власну електронну провідність на основі гетерополікислот, що дозволило сконструювати паливну комірку яка працює на метанолі при температурі 150 °C [3, 4]. Композитні ПМ виготовлені з використанням золь-гель технології показали також можливість зниження кросоверу продуктів за рахунок заповнення каналів їх транспорту в мембрані. Таким чином, застосування композитних ПМ, що містять неорганічні наповнювачі [1–6], показали можливість підтримувати значну величину провідності відносно вихідної мембрани при температурах до 130 °C.

Механізм підвищення протонної провідності при таких температурах є об'єктом дискусії [6-10]. Прийнятним є те, що такий ефект досягається за рахунок здатності наповнювача утримувати молекули води [11], що приводить до збільшення розміру гідрофільних доменів за рахунок набухання полімеру; при подальшому збільшенні кількості молекул води система досягає стану мезоскопічного впорядкування, утворюються іони Цунделя та Ейгена і при формуванні перколяційного кластеру вода і роз-

чинник проходять через канали, що саме й забезпечує протонну провідність ПМ за механізмом Гротгуса.

На поверхні неорганічної фази молекули води як правило можуть утримуватись внаслідок фізичної сорбції або за рахунок координації молекул в кристалічній структурі наповнювача при температурах до 100 °С. Для досягнення позитивного результату для композитних ПМ необхідно забезпечити самоорганізацію неорганічної фази в структурі ПМ і збільшити ефект водопоглинання зразків з метою підвищення температури роботи ПЕ [9,10].

Метою проведених досліджень була розробка методик синтезу неорганічних протонгенеруючих добавок до ПМ Nafion на основі діоксиду титану з морфологією сфер, що мають підвищену відносно стандартів питомою провідністю і здатних утримувати на поверхні значну кількість молекул води для підтримання структури перколяційного кластеру в ПМ при температурах вище 130 °С. Провести порівняльну оцінку їх фізико-хімічних властивостей, розробити способи одержання композитних ПМ Nafion/TiO_2 і попередньо оцінити їх протонпровідну здатність в інтервалі 25–200 °С.

1.2. Експериментальна частина

Синтез титаноксидних матеріалів проводили за модифікованими методиками, які дозволили одержати тверді і поруваті титаноксидні сфери різного складу в тому числі модифіковані сульфат-іонами. Синтез TiO_2 сфер проводили за методиками близькими до описаних в [12,13].

Методика 1.

10 мл *н*-бутоксиду титану, розчиняли в 30 мл етилового спирту, добавляли 20 мл оцтової кислоти, та розраховану кількість сірчаної кислоти. Одержаний прозорий розчин перемішували в ультразвуковій бані спочатку при температурі 60 °С перемішували протягом 3 годин. Опалесціюючий золь кількісно переносили до автоклаву та витримували при 120 °С 13 годин. Одержаний осад відділяли від маточного розчину, промивали декілька разів дистильованою водою та етиловим спиртом і висушували 24 годин за температури 100 °С. Висушений таким чином порошок кальцинували при 373 °С в муфельній печі.

Методика 2.

До 6 мл *н*-бутоксиду титану, розчиненого в 40 мл абсолютованого ізопропанолу, послідовно додавали 0,0015 моль лимонної кислоти, 2 мл дистильованої води та 20 мл концентрованого $NH_3 \cdot H_2O$. Одержаний розчин перемішували декілька годин та залишали стояти на ніч. Утворений білий осад відфільтровували, промивали дистильованою водою, етанолом та висушували при 60 °С 8 годин. Висушений порошок прокалювали при 500 °С протягом 4 годин.

Методика 3:

0,0015 моль лимонної кислоти розчиняли в 40 мл абсолютизованого ізопропанолу та 2 мл дистильованої води з додаванням концентрованого $NH_3 \cdot H_2O$, до утворення кристалів цитрату амонію. Одночасно додавали 6 мл нбутоксиду титану та 10 мл $NH_3 \cdot H_2O$. Одержаний розчин перемішували декілька годин та залишали стояти на ніч. Утворений білий осад відфільтровували, промивали дистильовано водою, етиловим спиртом та сушили 8 годин при 60 ос. Висушений порошок кальцинували 4 години при 500 ос.

Вимірювання І-спектрів проводили на спектрофотометрі Bruker Equinox 55, на таблетках з безводним KBr. Мембрани одержували з використанням методики описаною в [14]. Дослідження зразків методом температурно-програмованої десорбційної мас-спектрометрії (ТПД МС) проводили в ІХП НАНУ на монопольному масспектрометрі МХ – 7304А (Суми) з іонізацією електронами, переобладнаному для проведення термодесорбційних вимірювань [15]. Реєстрація та аналіз мас-спектрів і кривих залежності (Р/Т) тиску летючих продуктів деструкції від температури зразка проводили на автоматизованій системі реєстрації та обробки даних. СЕМ дослідження та электронно-зондовий рентгеноспектральний мікроаналіз зразків проводили на базі технічного центру НАНУ на скануючому електронному мікроскопі *JCM-5000*. Існування власних носіїв заряду та питомої інжектованої протонної провідності титаноксидних сфер та композитних мембран досліджували на оригінальній установці (ІБОНХ НАНУ), аналогічній описаній в [19]. Спектри рентгенівської дифракції записували на дифрактометрі «Rigaku X-Ray Diffractometer DMax 2200». Спектри поглинання записували на спектрофотометрі Цейсс. Кислотні характеристики зразків визначали по результатам квазірівноважної термодесорбції аміаку [20]. РФспектри внутрішніх електронів у зразках досліджували за допомогою електронного спектрометра ЕС-2401(ІПМ ім. І.М. Францевича НАНУ), обладнаного немонохроматичним рентгенівським джерелом MgK α-випромінювання ($h\nu$ =1253,6 еВ). Дослідження проводили при залишковому тиску <“10^{-7}Па в камері енергоаналізатора спектрометра ЕС-2401 за методикою описаною в роботі [21].

1.3. Характеризація зразків та обговорення результатів досліджень

СЕМ зображення сфер синтезованих за методикою 1 показали практично монодисперсно розподілені, однорідні сфери правильної форми діаметром біля 300 нм. Синтезовані за методикою 2 зразки мають значно менший розмір (діаметр близько 100 нм) і представляють собою монодисперсно розподілені гранецентровані частки. Для зразків, що були одержані за методикою 3, характерний ієрархічний розподіл часток та поява агрегованих доменів. Електронно-зондовий рентгеноспектральний мікроаналіз показав рівномірний розподіл атомів Сульфуру на поверхні сфер. Згідно одержаним результатам і розрахункам концентрацію Сульфуру в сферах можна оцінити як 3,0±0,2 % ваг. для зразків кальцинованих при температурах 375–475 °С. В той же час, для зразків 2, 3 спостерігається характерна для діоксиду титану стехіометрична кількість атомів кисню та титану.

Фазовий склад зразків оцінювали методом рентгенофазового аналізу який показав, що досліджені зразки мають кристалічну структуру, для яких характерна присутність рефлексів при що відповідають відбиттям від

площин (101), (004), (200), (204), фази анатазу. Інтенсивність піків свідчить про достатньо високу кристалічність зразків і відсутність аморфної фази.

Особливості хімії поверхні синтезованих зразків оцінювали методом ІЧ спектроскопії. Порівняльні спектри для синтезованих зразків приведені на рис. 1. Як видно з рисунка, в спектрах присутні фундаментальні моди решітки діоксиду титану, поглинання характерне для деформаційних коливань фізично сорбованої води, а також смуги які можуть бути віднесені [22] до валентних ν(S=O) та ν(S-OH) мод SO_3H груп. Цей факт є підтвердженням існування в структурі зразка, виготовленого за методикою 1, сульфат-іонів.

З рисунка видно, що в порівнянні з зразками 2, 3 для зразка синтезованого за методикою 1 широка полоса в ділянці валентних коливань ОН-груп при 2300-3800 $см^{-1}$ для зразка 1 створена з двох піків, що перекриваються: 2500–3240 та 3400–3600 $см^{-1}$. Добре відомо, що частота коливань ОН груп при наявності на поверхні кислотних центрів має тенденцію до зростання, як функція кислотності поверхні зразка. В той же час, валентні коливання О-Н груп в воді, в незв'язаному стані, проявляються максимумами симетричних і несиметричних коливань при 3640 і 3740 $см^{-1}$ [22, 23]. Утворення сильного водневого зв'язку з кислотними групами здвигає максимум коливальних мод фізично сорбованої води в менш енергетичну ділянку спектру. Тому одержані ІЧ спектри можуть бути гарною ілюстрацією утворення сильного водневого зв'язку молекул води на поверхні зразка 1. Наявне збільшення кількості молекул води на поверхні зразка можна пов'язати з сильною взаємодією води з поверхнею модифікованої сфери, ймовірно завдяки сильному електростатичному полю, що виникає за рахунок сильно поляризованих кислотних груп. Сильна взаємодія кислотних груп поверхні з молекулами води буде передумовою утримування молекул зразком при високих температурах за рахунок утворення сильного водневого зв'язку який характерний для гідратованого гідроксид іону [HO—H—OH]- або гідратованого іону оксонію [H_2O—H—OH_2].

Для підтвердження такої гіпотези кислотні характеристики зразків були оцінені по даним квазірівноважної термодесорбції аміаку. Як видно з рис. 7, для зразка 1 на відміну від зразків 2, 3 характерна як більша величина загальної кислотності так і присутність сильних кислотних центрів, що відзначаються тим, що утримують аміак в інтервалі температур 200–250 °С.

Методом програмованої термодесорбції з мас спектрометричним контролем продуктів в інтервалі 30–700 °С був проаналізований склад та хімічні перетворення компонентів поверхні зразків 1 та 3. Основними піками молекулярних іонів та продуктів їх фрагментації є вода та її фрагменти (m/z=18) та (m/z=17) і фрагменти розпаду сульфонатних груп (*m/z* 48, 64, 80). Більш широкий температурний інтервал десорбції та асиметричний характер кривих є підтвердженням висунутого раніш судження про роль сильних кислотних центрів в зв'язуванні і утримування молекул води при підвищених температурах. Температурний інтервал десорбції сульфонатних груп знаходиться в гарній відповідності з літературними даними.

Далі нами було проведено тестування інжектованої протонної провідності одержаних за методиками 1 та 3 зразків мікросфер. Результати вимірювань показали що, величина питомої провідності для зразка 3 знаходяться в відповідності з даними щодо провідності діоксиду титану (10^{-14} См). В той же час, для зразка 1 спостерігається квазістабільний інтервал провідності (30–250 °С. Флуктуацію кривих можна пояснити різним характером провідності, пов'язаним з неоднорідною по силі сіткою сильного водневого зв'язку молекул води з кислотними групами поверхні, що знаходиться в гарній відповідності з одержаними вище результатами.

Для дослідження інкорпорування Сульфуру в тититаноксидну матрицю, були проведені порівняльні дослідження зразку стандартного діоксиду титану і зразка що вмістить Сульфур методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФС). Для таких досліджень використали стандартний діоксид титану(Degusa) та синтезовані мікросфери TiO_2 доповані Сульфуром. Лінії зовнішніх електронів O1s в РФ спектрі для зразка TiO_2-S зсунуті на величину 1.5 eV в напрямку вищих енергій (від 530,3 eV в TiO_2 до 531,8 eV в TiO_2-S) і значно поширені. Згідно даним [23], такі енергії можуть бути віднесені до метал оксиду і

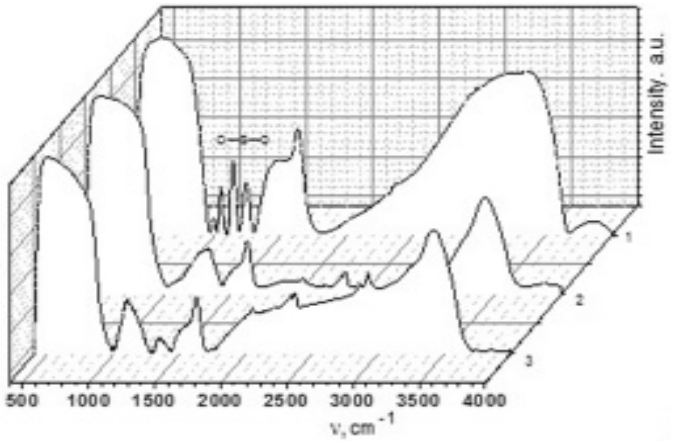


Рис. 1. FTIR спектри одержаних за методиками 1–3 зразків титаноксидних мікросфер.

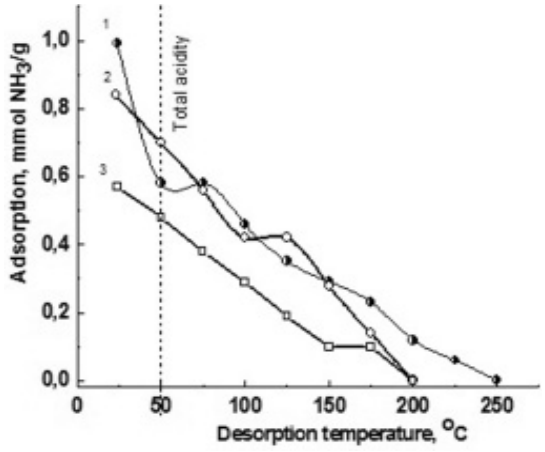


Рис. 2. Криві квазірівноважної термодесорбції амоніаку для зразків 1–3.

гідроксиду відповідно. Лінія при 530,3 еВ у спектрі TiO_2 відповідає Е зв електронів O1s у координаційному групуванні [OTi3]. Інша лінія при 531,8 еВ належить електронним станам O1s у координаційному групуванні [$HOTi_2$], що находить своє підтвердження в наших даних щодо кислотних властивостей допованого діоксиду титану. На рис. 3 показано РФ -спектр внутрішніх S 2p- електронів для зразка TiO_2-S. З рисунку видно, що РФ-спектр в цій ділянці представляє собою широкий пік віднесений до внутрішніх електронів S 2p при 168 eV. По всій ймовірності пік представляє суперпозицію трьох піків Сульфуру різного ступеня окиснення. Лінія при 67,6 eV може бути віднесена до S^{6+} згідно [23] внаслідок адсорбції сірчаної кислоти і наступного кальцинування. В РФ спектрах були відсутні лінії в ділянці 160–163 eV які відповідають Ti-S зв'язку, коли атом Сульфуру заміщає атом Оксигену на поверхні TiO_2 . В роботах [24, 25] з використанням теоретичних розрахунків показано, що більша частина Сульфуру в TiS_2 може окислюватись і залишатись на поверхні в вигляді S^{2-}. Допування аніоном Сульфуру в нашому випадку може бути значно утруднене бо іонний радіус аніону (1,7 Å) значно більший O^{2-} (1,22 Å). Це приводить до великих енергетичних затрат на енергію заміщення тому що енергія Ti-S зв'язку (418,0 Кдж/моль) значно менше вже існуючого Ti-O зв'язку (672,4 Кдж/моль). Тому заміщення Ti_4+ на S^{6+} хімічно більш привабливе ніж O^{2-} на S^{2-}. що і підтверджують наші дослідження методом РФС. Враховуючи дані наведені в роботі [13] можна припустити, що високоенергетичні піки належать поверхневим атомам S як SO^2 .

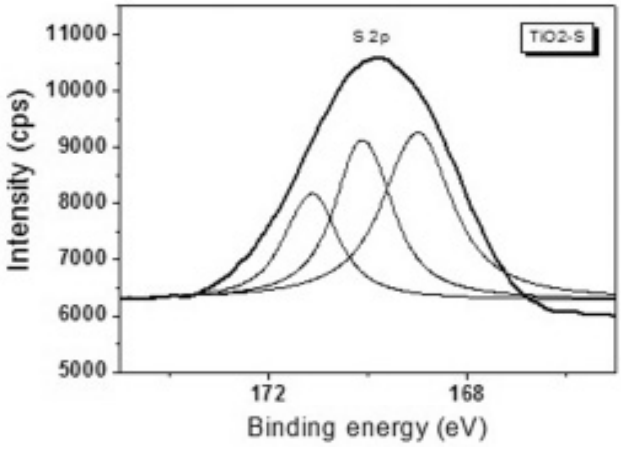


Рис. 3. РФ-спектр внутрішніх S 2p-електронів для зразка TiO_2-S.

Наступним етапом досліджень стало приготування композитних ПМ на основі Nafion-117 (Aldrich), їх характеризація та попередня оцінка їх протон провідних властивостей. Зразки ПМ за зазначеною в експериментальній частині методикою на ретельно очищеній скляній матриці. Концентрація сфер в ПМ становила 10 та 30 мг/мл. На рис. 4 наведені СЕМ зображення композитних ПМ та їх розташування в спеціально організованих дефектах структури ПМ. Як видно з рисунка. титаноксидні сфери впорядковано розташовані в тілі ПМ за рахунок балансу кулонівських взаємодій та ймовірної взаємодії з фрагментами полімерних ланцюгів. З великим ступенем вірогідності можна припустити, що наведені фактори будуть сприяти мезоскопічному впорядкуванню протонгенеруючих добавок та сприянню стабілізації утвореного перколяційного кластеру молекул води для сприяння та покращенню їх провідності в умовах підвищених температур. Результати вимірювання провідності композитних мембран ПМ та «чистої» мембрани наведені на рис. 5. Як видно з рисунка, введення одержаних протонгенеруючих добавок сприяє підвищенню температурного інтервалу провідності композиту (до 250 °С) та її стабілізації відносно вихідної ПМ, що має (крива 1) типовий для ПМ Nafion-117 характер зміни провідності, що різко зменшується при температурі зневоднення. Кореляція одержаних результатів з розрахованими нами величинами водопоглинання дає змогу передбачити що транспорт протонів в досліджених зразках при підвищеній температурі стимулюється молекулами води, зв'язаних сильним водневим зв'язком з сильними кислотними центрами поверхні. Згідно широко відомої, для пояснення механізму провідності в матриці полімерної мембрани моделі [11], процеси самоорганізації призводять до створення транспортних каналів руху протонів, при досягненні перколяційного порогу, гідратованими іонами оксонію. Можна припустити, що пори і канали полімерної мембрани поширюються при введені протонгенеруючих добавок, скорочу-

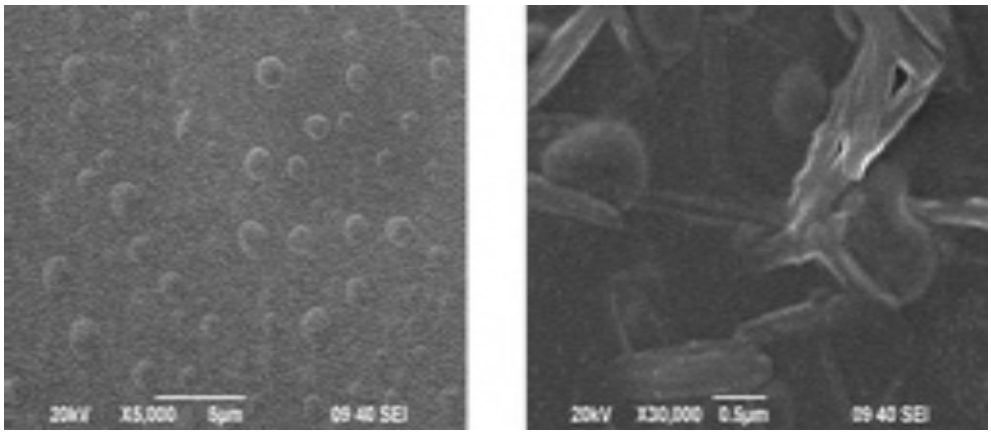


Рис. 4. СЕМ зображення композитних мембран Нафіон/TiO_2-SO_3H.

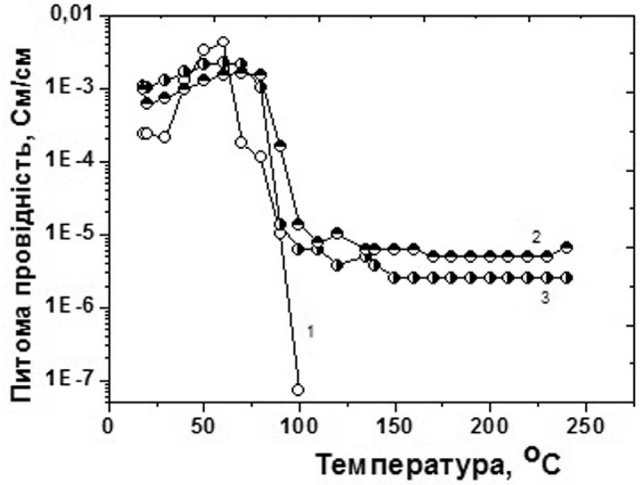


Рис. 5. Температурна залежність питомої провідності мембрани Nafion-117 (крива 1) та композитних мембран на її основі з додаванням мікросфер діоксиду титану: 1 0 % (крива 2) та 30 % (крива 3).

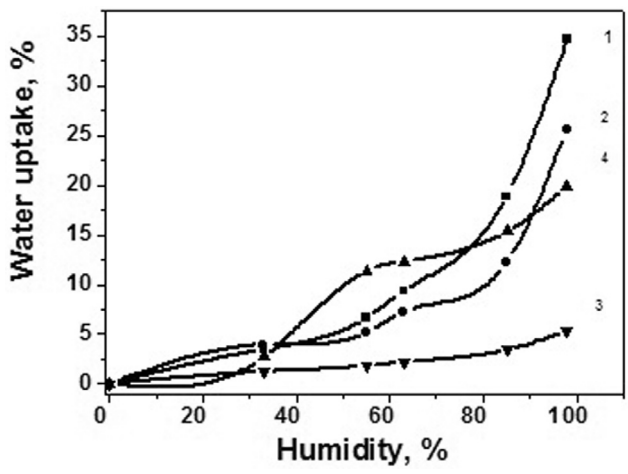


Рис. 6. Водопоглинення неорганічними матеріалами, ПМ та композитною ПМ в умовах різної відносної вологості: 1. Nafion-117; 2. Мікросфери діоксиду титану; 3. Діоксид титану (P25); 4. Композитна ПМ Nafion-117/TiO_2(10 %).

ються, забезпечуючи транспорт протонів. Цей факт і ймовірна взаємодія функціональних груп титаноксидних сфер з елементами структури полімеру може бути основою для пояснення одержаних результатів і стимулювання робіт в цьому напрямку. На рис. 6 приведені результати тестових досліджень водопоглинання зразками діоксиду титану та композитною ПМ, проведені методом п'єзокварцевого мікрозважування, який забезпечує високу чутливість до прямої і зворотної взаємодії газоподібних молекул з поверхнею субстратів. З рисунку видно, що всі досліджені зразки показують схожу тенденцію поглинання води при різній відносній вологості. Слід відмітити, що поглинання води мікросферами діоксиду титану (крива 2) значно переважає стандарт Дегусса (крива 3) у всьому діапазоні. Порівняння водопоглинання композитною ПМ (крива 4) і Nafion свідчить про те, що композитна ПМ має перевагу перед Nafion при вологості 40-70 %. Такий факт можна пояснити тим, що полімер і неорганічні сфери мають синергетичний вплив одна на одну, чим поліпшують водопоглинання композиту в цілому. Згідно сучасним уявленням пологий характер ізотерм вологопоглинання свідчить про утворення доменів води на іонних вакансіях, а різкий зріст кривої про набухання полімеру і утворення перколяційного кластеру, тобто виникненню провідності. Характер ізотерми водопоглинання для Nafion співпадає з літературними даними (перколяційний бар'єр при відносній вологості 60 %) в той час як композитної мембрани різкий зріст спостерігався вже при відносній вологості 30 %.

Висновки

Розроблені методики синтезу активних титан-оксидних добавок полімерних мембран. Методами низькотемпературної адсорбції азоту, РФС, СЕМ, РФА, ТПД МС, оптичної та коливальної спектроскопії детально досліджені структурно-сорбційні властивості та елементарний склад неорганічних добавок. Оцінено вплив концентрації протон генеруючої добавки на питому(пряма інжекція протонів) протонну провідність композитних полімерних мембран в залежності від концентрації протон генеруючої добавки та відносної вологості. Встановлено, що модифіковані титан-оксидні наносфери внаслідок особливостей їх складу та структури мають здатність до сильної координації молекул води на поверхні, що спричиняє утворення сітки гідратних структур в композитних лабільність протонів і підтримання структури перколяційного кластеру в гідрофільних каналах мембран Nafion в температурному інтервалі до 240 °С на рівні (10^{-3}–10^{-5} См) завдяки поляризації молекул води на кислотних групах поверхні з утворенням гідратованих іонів оксонію. Наведене може бути передумовою ефективної поведінки PMN в умовах наближених до робочих умов паливних елементів. Досліджено провідність композитних мембранних структур нафіон/TiO_2 з кількістю TiO_2 в плівці нафіону 1–30% при відносній вологості 20–70% при кімнатній температурі. Встановлено, що провідність таких структур підвищується при зростанні вологості та кількості TiO_2 в плівці нафіону.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. *Alberti G., Casciola M. Composite membranes for medium temperature PEM fuel cells // Annu. Rev. Mater. Res. – 2003. – 33. – P. 129–154.*

2. *Shao Y., Yin G., Wang Z., Gao Y. PEMFCs from low temperature to high temperature: review of material challenges // J. Power Sources. – 2007. – 167. – P. 235–242.*

3. *Freire T.J.P., Gonzalez E.R. Effect of membrane characteristics and humidification conditions on the impedance response of polymer electrolyte fuel cells // J. Electroanal Chem. – 2001. – 503. – P. 57–68.*

4. *Sacca A., Carbone A., Passalacqua E. Nafion–TiO2 hybrid membranes for medium temperature polymer electrolyte fuel cells (PEFCs) // J. Power Sources. – 2005. – 152. – P. 16–21.*

5. *Arico A.S., Baglio V., Di Blasi A., Creti P. Influence of the acid–base characteristics of inorganic fillers on the high temperature performance of composite membranes in direct methanol fuel cells // Solid State Ion. – 2003. – 161. – P. 251–265.*

6. *Adjemian K.T., Dominey R., Krishnan L. Function and characterization of metal oxidenaflon composite membranes for elevated-temperature H-2/O-2 PEM fuel cells // Chem. Mater. – 2006. – 18. – P. 2238–2248.*

7. *Blasi A.D., Arico A.S. Composite mesoporous titania nafionbased membranes for direct methanol fuel cell operation at high temperature // J. Electrochem. Soc. – 2005. – 152A. – P. 1373–1377.*

8. Ahmad H., Kamarudin S.K., Hasran U.A. Review: overview of hybrid membranes for direct-methanol fuel–cell applications // Int. J. Hydrogen Energy. – 2010. – 35. – P. 2160 – 2175.

9. Li T., Yang Y. A novel inorganic/organic composite membrane tailored by various organic silane coupling agents for use in direct methanol fuel cells // Journal of Power Sources. – 2009. – 187. – P. 332–340.

10. Honma I., Nakajima H., Nishikawa. Organic/inorganic nanocomposites for high temperature proton conducting polymer electrolytes // Solid State Ionics. – 2003. – 162–163. – P. 237–245.

11. Hsu W. Y., Gierke T. D. and Molnar C. J. Morphological effects on the physical properties of polymer composites // Macromolecules. – 1983. – 16. – P. 1945–1947.

12. Zhang Y., Li G., Wu Y. The formation of mesoporous TiO_2 spheres via a facile chemical process // J. Phys. Chem. B. – 2005. – 109. – P. 5478–5481.

13. Alvarez A., Guzman C., Carbone A. Composites membranes based on Nafion and PAMAM dendrimers for PEMFC applications // Int. J. Hydrogen Energy. – 2009. – 34. – P. 1–77.

14. Matos B.R.., Santiago E.I., Fonseca F.C. Nafion–Titanate Nanotube Composite Membranes for PEMFC Operating at High Temperature // J. Electrochem. Soc. – 2007. – 154(B). – P. 1358–1361.

15. Kulik T.V., Lipkovska N.A., Barvinchenko V.N. Interactions between bioactive ferulic acid and fumed silica by UV–vis spectroscopy, FT-IR, TPD MS investigation and quantum chemical methods // Journal of Colloid and Interface Science. – 2009. – 339. – P. 60–68.

16. Kulik T.V., Vlasova N.N., Palyanytsya B.B. Spectroscopic study of biogenic amine complexes formed at fumed silica surface // Journal of Colloid and Interface Science. – 2010. – 351. – P. 515–522.

17. Matos B.R.., Santiago E.I., Fonseca F.C. Nafion–Titanate Nanotube Composite Membranes for PEMFC Operating at High Temperature // J. Electrochem. Soc. – 2007. – 154(B). – P. 1358–1361.

18. Kulik T.V., Lipkovska N.A., Barvinchenko V.N. Interactions between bioactive ferulic acid and fumed silica by UV–vis spectroscopy, FT-IR, TPD MS investigation and quantum chemical methods // Journal of Colloid and Interface Science. – 2009. – 339. – P. 60–68.

19. Бортишевський В.А., Каменських Д.С. Инжектована протонна провідність спряжених полімерів при високих температурах // ДАН НАНУ. – 2011. – 12. – 45–50.

20. Vlasenko N.V., Kochkin Yu.N., Puziy A. // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical – 2006, – 253. –P. 192–97.

21. Khyzhun O. Yu., Solonin Y. M., Dobrovolsky V. D. Electronic structure of hexagonal tungsten trioxide: XPS, XES, and XAS studies/ / J. Alloys Compd. – 2001. – 320. – P. 1-6

22. Schlick, S. Ed; "Ionomers, Characterisation. Theory and Appl.". CRC Press: Boca Raton, FL, (1996).

23. Zecchina A., Bordiga S., Spoto Low-temperature fourier-transform infrared investigation of the interaction of co with nanosized zsm5 and silicalite // J. Chem. Soc., Faraday Trans. – 1996. – 92(23). – P. 4863–75.

24. W. Ho, J. C. Yu , Shuncheng Lee.Low-temperature hydrothermal synthesis of S-doped TiO 2with visible light photocatalytic activity // Journal of Solid State Chemistry 179 (2006) 1171–117613.

25. Sayago D I, Serrano P, Bцhme O, et al., Adsorption and desorption of SO2 on the TiO2surface: A photoemission study. Phys 2001. Physical Review B. – 64(20). – P. 205–402.

БОР- ТА АЗОТВМІСНІ ПОРИСТІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ ВУГЛЕЦЮ ДЛЯ ТЕХНОЛОГІЇ АКУМУЛЮВАННЯ ВОДНЮ

Одним з перспективних підходів до підвищення ефективності сорбентів для накопичення водню, зокрема зниження тиску зберігання, є модифікування їх діючої поверхні з метою підвищення адсорбційної специфічності, а саме енергії і питомої адсорбції водню. Таким, зокрема, видається формування на поверхні вуглецевих і кремнеземних сорбентів з розвиненою пористістю додаткових центрів поляризації, зокрема елементвмісних – азот- і борвмісних. Для синтезу високопористих елементвмісних вуглецевих матеріалів перспективним є використання методів об'ємної і матричної карбонізації органічних прекурсорів (сахароза, меламін тощо) в мезопористих молекулярних ситах (ММС) типу SBA-15, KIT-6, MCF як екзотемплатах. Варіювання природи органічних прекурсорів, пористості та природи поверхні матриць, умов карбонізації розширює можливості цілеспрямованого регулювання адсорбційних властивостей вуглецевих матеріалів по відношенню до водню.

Вуглецеві нанопористі структури, доповані бором, як перспективні матеріали для зберігання водню

В останні роки все більшого розвитку набувають дослідження й розробка методів матричного синтезу вуглецевих пористих, зокрема, мезопористих матеріалів з високими структурно-сорбційними характеристиками, спрямованих на їх певну функціоналізацію способами хімічного та структурного модифікування (окиснення, сульфування, введення наночастинок благородних металів, графітизація тощо) [1]. Одним із ефективних серед таких є включення у вуглецевий каркас деяких елементів, зокрема, бору з метою надання і регулювання хімічних, сорбційних, каталітичних, електрохімічних та інших властивостей. Пористі борвмісні вуглецеві матеріали, одержані об'ємною і матричною карбонізацією органічних прекурсорів (зокрема, сахарози) в кремнеземних ММС як екзотемплатах, є перспективними матеріалами для адсорбційного накопичення та зберігання водню [2–5]. Варіювання хімічної природи органічних прекурсорів, пористості матриць і природи їх поверхні (наявність гетероелементів B, O, N тощо) [4, 5], а також умов карбонізації розширює можливості цілеспрямованого регулювання адсорбційних властивостей вуглецевих наноструктур, зокрема по відношенню до водню, і зниження тиску його зберігання.

Відповідно до результатів теоретичних розрахунків [3], допування фулеренів C_{36} та вуглецевих нанотрубок бором приводить до підвищення їх адсорбційної ємності за воднем, а також енергії адсорбції (до 20 кДж/моль порівняно з 4–7 кДж/моль для ван-дер-ваальсівської взаємодії на вуглецевих немодифікованих матеріалах) завдяки частковому перенесенню заряду із сигма-зв'язку молекули H_2 на вільну p_z-орбіталь атома B.

Сьогодні поряд з фундаментальними дослідженнями особливостей допування вуглецевих матеріалів бором активно ведуться роботи щодо з'ясування галузей практично корисного застосування одержаних матеріалів, зокрема в енергетичній галузі. Так, наприклад, вуглецеві матеріали, доповані бором, або співдоповані бором і азотом, можуть бути використані як каталізатори паливних елементів, електроди для суперконденсаторів, а також матеріали для інтеркаляції літію в акумуляторних батареях [4]. Було показано, що мікропористі вуглецеві матеріали, доповані бором та азотом, характеризуються вищою питомою поверхнею (понад 1200 $м^2/г$), ніж раніше одержані подібні матеріали. Дослідження адсорбції водню показало, що такі матеріали мають вищу сорбційну ємність (0,55 мас.%), ніж недоповані вуглецеві зразки з такою самою питомою поверхнею [5]. Додаткове нанесення рутенію на такі B- та N-вмісні вуглецеві зразки приводить до значного підвищення адсорбції водню (більш, ніж в 2 рази) за рахунок ефекту спіловеру [5].

Метою роботи було з'ясування умов та особливостей одержання борвмісних вуглецевих нанопористих матеріалів шляхом об'ємної і матричної (екзотемплат – кремнеземне ММС типу SBA-15) карбонізації сахарози в присутності борної кислоти, визначення їх складу, структури, стану бору у вуглецевому каркасі, пористості, а також адсорбції водню.

ММС типу SBA-15 після детемплатування використовували як екзотемплат та нанореактор для синтезу борвмісних вуглецевих матеріалів карбонізацією сахарози в порах матриці в присутності сірчаної кислоти як каталізатора з подальшим відокремленням вуглецевого продукту від кремнезему. Для цього наважку вихідного кремнеземного ММС перемішували з водним розчином, що містив певні кількості сахарози, борної кислоти й концентрованої сірчаної кислоти (з розрахунку 1,25 г і 0,14 г відповідно на 1 г ММС з об'ємом пор 1,3 $см^3/г$; співвідношення H_3BO_3/сахароза (мас.) складало 0,1; 0,15 та 0,2). Одержану суспензію спочатку сушили при температурі 100 °C протягом 6 год, а потім стільки ж часу витримували при 160 °C. Після цього одержаний композит, що містив частково розкладену після нагрівання сахарозу, знову змішували з водним розчином сахарози, борної та сірчаної кислот (0,8 г і 0,08 г відповідно на 1 г ММС з об'ємом пор 1,3 $см^3/г$; співвідношення H_3BO_3/сахароза таке саме). Після повтор-

ної обробки в ідентичних умовах одержаний порошок темно-коричневого кольору нагрівали (швидкість нагріву 5 °С/хв) в інертній атмосфері (азот або аргон) до 900 °С і витримували при зазначеній температурі 2,5 год. Кремнеземну складову видаляли обробкою вуглець-кремнеземного композиту 15%-ним розчином HF або 1 М водно-спиртовим (1:1 по об'єму) розчином NaOH при 80 °С з перемішуванням на магнітній мішалці. Вуглецевий продукт відфільтровували, промивали етиловим спиртом і сушили при 100 °С. Крім того, для розчинення й відділення залишкової кількості оксиду бору одержані зразки кип'ятили в дистильованій воді протягом 6 год. Отриману суміш фільтрували й промивали водою до нейтрального pH, потім сушили при 100 °С.

Для синтезу мікропористих B-вмісних вуглецевих матеріалів використовували метод об'ємної карбонізації суміші сахарози та борної кислоти: співвідношення H_3BO_3/сахароза складали 0,05–0,20, температура піролізу становила 900 °С, тривалість карбонізації 2,5 год. Для видалення окремої фази оксиду бору після карбонізації зразки кип'ятили в дистильованій воді протягом 6 год, промивали до нейтрального pH і висушували.

Вміст бору в одержаних зразках складає 1,0–1,5 % ваг. (для визначення проводили кислотно-основне титрування з використанням маніту), співвідношення атомів B і C складало 1 до 90–60. Знижений вміст бору в зразках, порівняно з кількістю, що вводилася в процесі просочування, може бути пов'язаний з утворенням окремої фази оксиду бору під час карбонізації, який потім вимивається під час видалення кремнеземної матриці.

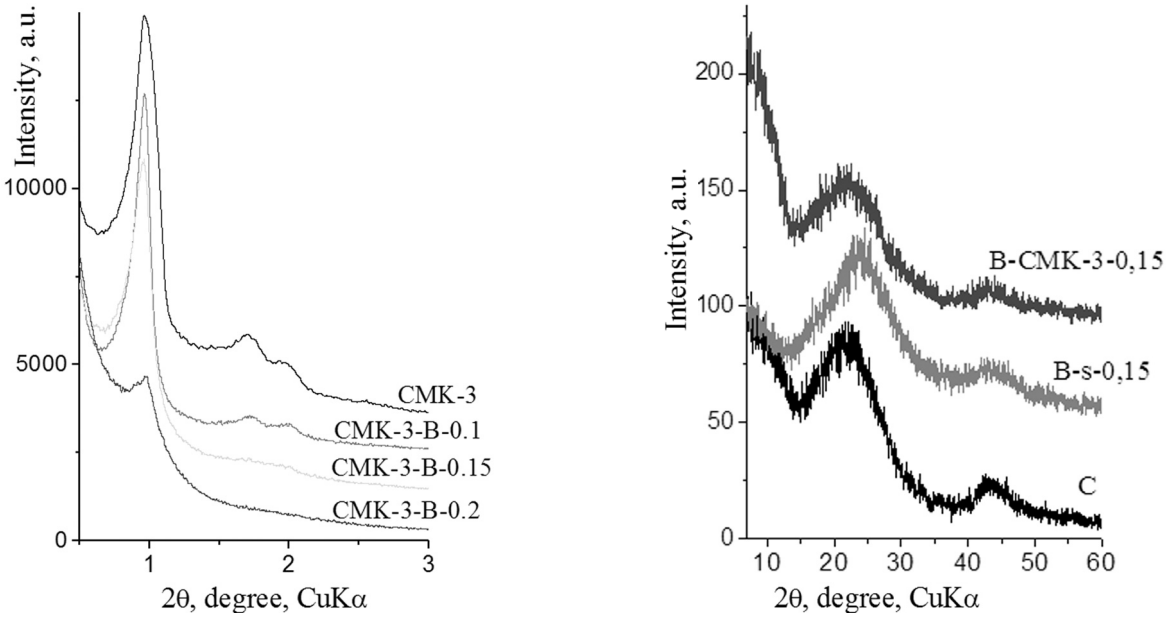
Згідно з даними рентгенофазового аналізу (рис. 1), синтезовані борвмісні вуглецеві мезопористі матеріали типу СМК-3 володіють високим ступенем просторової впорядкованості – положення, інтенсивність та розділеність малокутових рефлексів для B-вмісних зразків є близькою до таких у вуглецевих мезопористих матеріалів, що не містять бору, і відповідає гексагонально впорядкованим мезофазам.

Збільшення вмісту борної кислоти (співвідношення H_3BO_3/сахароза від 0,1 до 0,2) в розчині для просочування кремнеземної матриці супроводжується невеликим зниженням інтенсивності та розділеності малокутових рефлексів в продуктах, що, очевидно, викликане частковим розупорядкуванням каркасу внаслідок включення бору – через зміну міжатомних відстаней та електроноакцепторні властивості. Максимальна використана кількість борної кислоти (H_3BO_3/сахароза = 0,2 (мас.) приводить до значного розупорядкування гексагональної мезоструктури СМК-3, про що свідчить збереження лише одного малокутового рефлексу низької інтенсивності (рис.1,а).

Широкі малоінтенсивні гало в середньокутовій області (рис. 1, б) при 2θ = 20–26 ° та 43–44 ° *(C_uK_α)* свідчать про переважно аморфний характер каркасу одержаних вуглецевих матеріалів, можливо, з деякою незначною часткою графітоподібних фрагментів.

За даними рентгенофазового аналізу (рис. 1, б) для зразків, синтезованих шляхом об'ємної та матричної карбонізації, спостерігається практично однакове положення дифракційних рефлексів та дещо відмінні їх інтенсивність та розділеність. Для продуктів піролізу в об'ємній фазі властиві більш високі інтенсивність та розділеність рефлексів, на відміну від продуктів матричної карбонізації, під час якої пори матриці, яка виконує роль своєрідного нанореактора, створюють просторові обмеження для формування та підвищення щільності пакування (зростання ступеню графітизації) вуглецевих шарів.

Методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФЕС) встановлено, що атоми бору входять до складу вуглецевого каркасу в групах B–O (192 еВ) та B–C (189 еВ). На основі аналізу B 1s РФЕС-спектрів одержаних



а *\б*

Рис. 1. Дифрактограми вихідного зразка СМК-3 та борвмісних вуглецевих матеріалів, одержаних матричним синтезом в присутності борної кислоти при співвідношенні H_3BO_3/сахароза 0,1; 0,15 та 0,2: а – малокутова область; б – середньокутова область

борвмісних зразків виявлено, що співвідношення кількості бору, зв'язаного з атомами вуглецю та кисню відповідно становить 1:3.

Результати дослідження синтезованих зразків методом трансмісійної електронної мікроскопії (рис. 2) вказують на однорідну пористу структуру одержаних В-вмісних матеріалів. Зразки, одержані об'ємним методом, характеризуються порівняно однорідною мікропористістю.

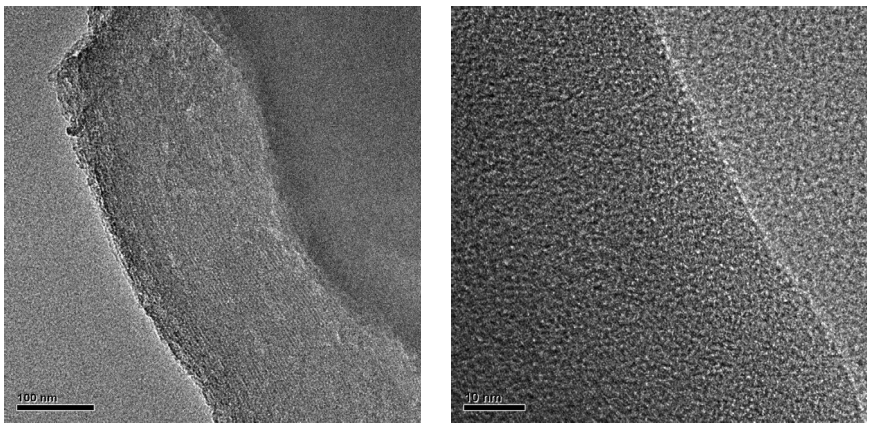
Зразки, одержані матричним методом, володіють гексагональною структурою, яка є типовою для СМК-3.

В результаті матричної карбонізації сахарози в кремнеземному ММС типу SBA-15 в присутності сірчаної (каталізатор) і борної (модифікатор) кислот з подальшим розчиненням кремнеземної матриці спостерігається помірна (м'яка) активація процесу карбонізації сахарози, що приводить до ущільнення вуглецевого каркасу в мезопорах матриці і, відповідно, суттєвого зростання в кінцевих вуглецевих зразках типу СМК-3 діаметру та об'єму мезопор ($D_{мезо}$ = 5,8 – 6,0 нм, $V_{мезо}$ ~ 1,0 см^3/г), порівняно з традиційним процесом. При цьому доступний об'єм мікропор за рівнянням ТОЗМ в досліджених зразках залишається у межах $W_{мікро}$ = 0,12 – 0,15 см^3/г, $D_{мікро}$ = 0,48 – 0,50 нм (адсорбція N_2, 77 К) (рис. 3).

Для зразка В-СМК-3-0.2 занадто велике (62 кДж/моль) (табл. 1) значення адсорбційного потенціалу зумовлене, ймовірно, поєднанням відносно великого об'єму мікропор (0,15 см^3/г, внаслідок цього – завищені значення заповнення поверхні, моношару, за рахунок об'ємного заповнення мікропор) та вмісту атомів В в каркасі (а саме – С/В = 60), які можуть виступати як додаткові центри поляризації молекул адсорбата.

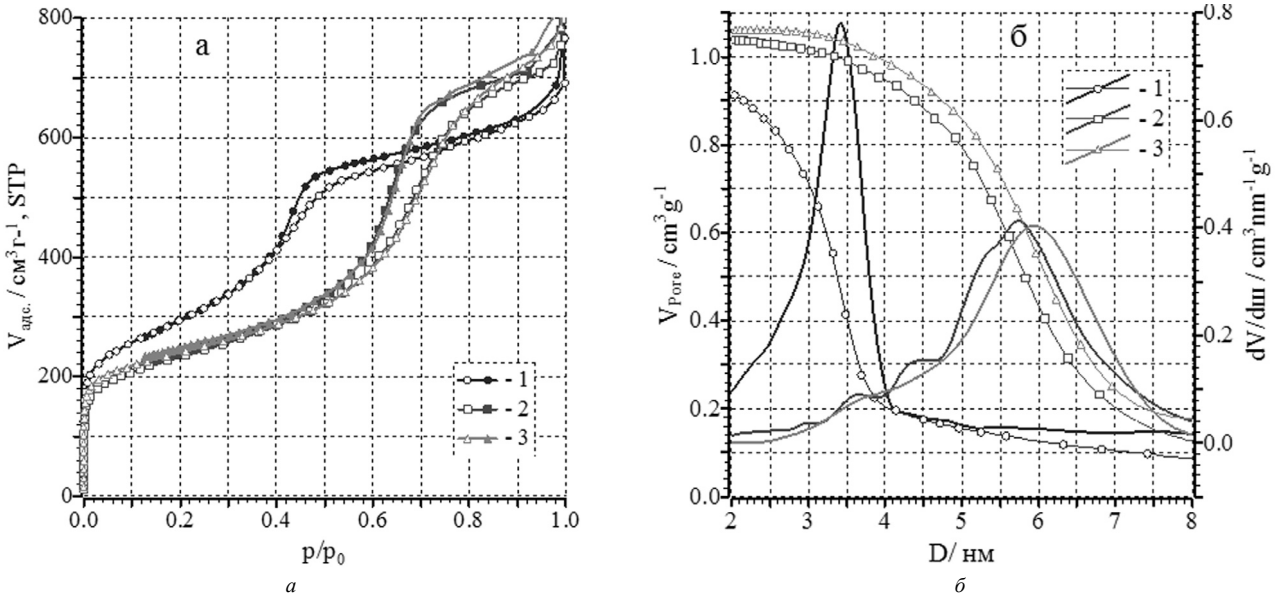
В подібних умовах (900 °С) об'ємна карбонізація сахарози в присутності H_3BO_3 супроводжується утворенням мікропористих В-вмісних вуглецевих зразків ($W_{мікро}$ = 0,24 – 0,30 см^3/г, $D_{мікро}$ = 0,44 – 0,53 нм), при цьому з підвищенням вмісту бору спостерігається зменшення однорідності мікропор (збільшення їх розміру) і відповідно характеристичної енергії адсорбції азоту E_o (від 4,0 до 3,4 кДж/моль) (рис. 4, табл. 2).

За даними вимірювання адсорбції водню (77К, P ≤ 900 тор), для синтезованих вуглецевих (без бору) і борвмісних вуглецевих матеріалів типу СМК-3, одержаних матричною карбонізацією, адсорбційна здатність до водню близька і складає ~ 1,2 % ваг., питома адсорбція водню на поверхні пор має досить високі значення і зростає для борвмісних вуглецевих зразків (від 11,6 до 13,9 μг/м^2, для чисто вуглецевих матеріалів – до 10 μг/м^2), при цьому потенціал адсорбції водню лишається практично незмінним – $|\Delta\mu_o|$



а *б*

Рис. 2. ТЕМ зображення борвмісних вуглецевих зразків: мезопористий (В-СМК-3-0.15) – зліва, мікропористий (В-s-0.15) – справа



а *б*

Рис. 3. Адсорбція азоту (77 К) продуктами матричної карбонізації сахарози (СМК-3), одержаними в присутності борної кислоти (сахароза/H_3BO_3, масове – 0,1 (2), 0,2 (3) і без H_3BO_3 (1): а – ізотерми ад(де)сорбції; б – розподіл мезопор за розмірами (метод BJH, десорбційна гілка ізотерми)

= 4,7 – 4,9 кДж/моль (табл. 3). Слід зауважити, що наведені значення адсорбційного потенціалу водню в надкритичній області температур (> 33 К) є формальними, оскільки значення його відносного тиску в розрахунку адсорбційного потенціалу при даних температурах не має реального фізичного змісту. Однак порівняння розрахованих значень $|\Delta\mu_o|$ в ряду досліджених зразків, виміряних в однакових умовах (Т, °С), показує характер, напрямок зміни енергетичних параметрів адсорбції водню в залежності від умов одержання, хімічного складу зразків (наявність гетероелементів), особливостей їх пористої структури тощо.

Адсорбція водню в мікропористих борвмісних вуглецевих зразках, одержаних методом об'ємної карбонізації сахарози, помітно вища (до 1,55 % ваг.) за відповідну величину для зразків СМК-3. Порівняння адсорбційних параметрів борвмісних і чисто вуглецевих матеріалів за азотом і воднем свідчить про зниження питомої адсорбції водню в об'ємі мікропор з підвищенням вмісту бору в зразках (від 51,9 мг/см^3 для вуглецевого зразка до 37 мг/см^3 для борвмісного, що можна пояснити зменшенням однорідності мікропор, незважаючи на деяке підвищення адсорбційного потенціалу відповідно від 4,9 до 5,1–5,3 кДж/моль.

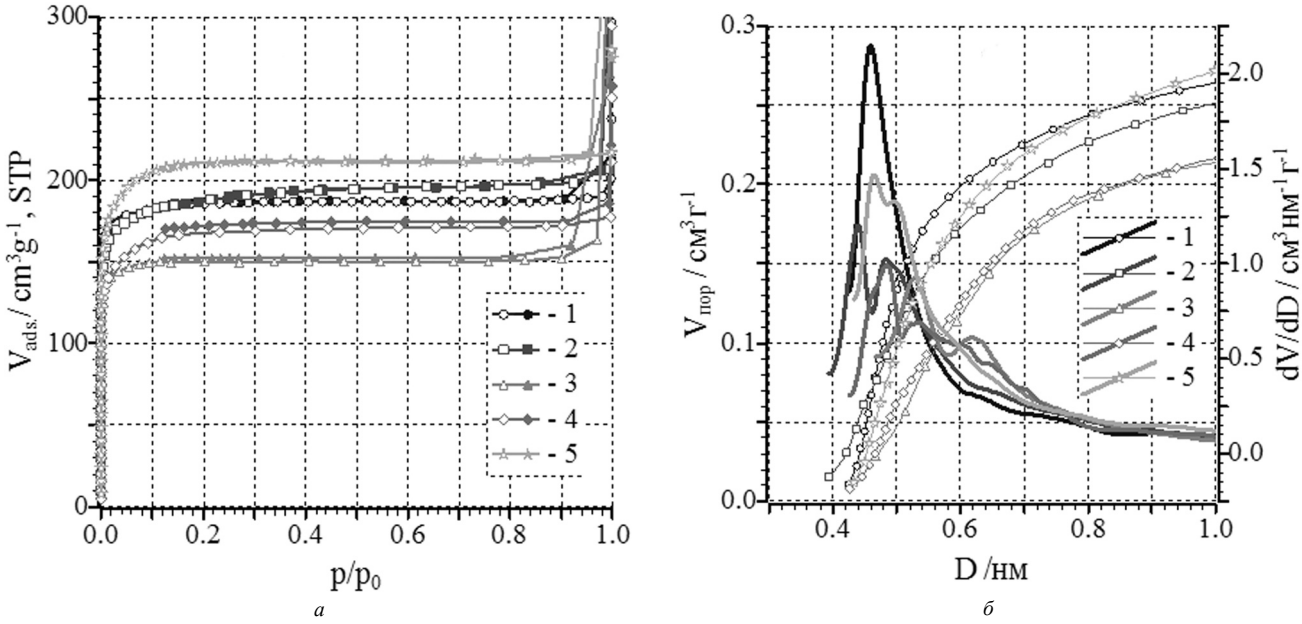
Ефект підвищення енергії і питомої адсорбції водню на поверхні В-вмісних вуглецевих матеріалів, очевидно, зумовлено включенням бору в вуглецевий каркас і адсорбцією водню на борвмісних адсорбційних центрах, які можуть обумовлювати поляризацію молекул водню. Модифікування пористої структури В-вмісних вуглеце-

Таблиця 1.

Структурно-сорбційні характеристики (N_2, 77 К) продуктів матричної карбонізації (1173 К) сахарози в присутності борної кислоти (s-B-СМК-3, H_3BO_3/сахароза = 0,1–0,2 (мас.))

Зразок	$V_{мікро}$, [1)] см^3/г	$D_{мікро}$, нм	$V_{мезо}$, см^3/г	$D_{мезо}$, нм	$S_{мезо}$, м^2/г	$S_{зовн}$, м^2/г	S_{BET}, м^2/г	Адсорбційний потенціал $\|\Delta\mu_0\|$, кДж/моль
СМК-3	0,12	0,48±0,05	0,89	3,45±0,35	654	110	1047	30
B-СМК-3-0.1	0,12	0,49±0,05	1,01	5,74±0,84	442	108	834	37
B-СМК-3-0.2	0,15	0,50±0,05	1,03	3,94±0,85	362	146	873	62

[1)] – об'єм мікропор, розрахований за методом t-plot



а *б*

Рис. 4. Адсорбція азоту (77 К) продуктами об'ємної карбонізації сахарози, одержаними в присутності борної кислоти (H_3BO_3/сахароза, мас. – 0,05 (2), 0,1 (3), 0,15 (4), 0,2 (5) і без H_3BO_3 (1)): а – ізотерми ад(де)сорбції; б – розподіл мікропор за розмірами (метод Horvath-Kawazoe)

Таблиця 2.

Структурно-сорбційні характеристики (N_2, 77 К) продуктів карбонізації (1173 К) сахарози в присутності борної кислоти (B-s, H_3BO_3/сахароза = 0,05 – 0,2 (мас.))

Зразок	W_0 [1)], см^3/г	E_0 [1)], кДж/моль	$D_{мікро}$ [2)], нм	S_{BET}, м^2/г	V_Σ, см^3/г
s	0,29	4,0	(0,46±0,04)	744	0,29
B-s-0,05	0,28	3,4	(0,44±0,08)	730	0,31
B-s-0,1	0,24	3,6	(0,53±0,10)	613	0,25
B-s-0,15	0,25	3,4	(0,48±0,10)	652	0,27
B-s-0,2	0,30	3,4	(0,46±0,06)	827	0,33

[1)] – параметри мікропор за рівнянням Дубініна-Радушкевича: W_0 – об'єм мікропор, E_0 – характеристична енергія адсорбції;
[2)] – розподіл пор за розмірами за методом *Horvath-Kawazoe*

Таблиця 3.

Адсорбція водню (77 К) продуктами об'ємної (B-s) і матричної (B-СМК-3) карбонізації (1173 К) сахарози в присутності борної кислоти (H_3BO_3/сахароза = 0,05 – 0,2, мас.)

Зразок	Адсорбція водню (p = 760 тор)			Потенціал адсорбції водню |Δu|, кДж/моль
	a, *заг. %.*	Питома адсорбція в об'ємі мікропор, мг/см^3	Питома адсорбція на поверхні (БЕТ), мг/м^2	
s	1,5	53,0	–	4,9
B-s-0.05	1,4	48,0	–	5,2
B-s-0.1	1,2	48,6	–	5,3
B-s-0.15	1,5	47,5	–	5,1
B-s-0.2	1,1	37,5	–	5,1
СМК-3	1,1	–	10,4	4,7
B-СМК-3-0.1	1,2	–	14,0	4,7
B-СМК-3-0.2	1,2	–	13,2	4,9

вих матеріалів зумовлено зміною частки, однорідності мікропор при включенні бору в вуглецевий каркас.

Таким чином, матричною та об'ємною карбонізацією сахарози в присутності борної кислоти одержано борвмісні нанопористі вуглецеві матеріали з високими адсорбційними характеристиками (S_{BET} до 870 м^2/г, $V_{пор}$ до 1,2 см^3/г) та значним вмістом бору (1,0–1,5 % ваг., C/B = 60–90). Атоми бору входять до складу вуглецевого каркасу у формі груп зі зв'язками B–O та B–C.

Метод об'ємної та матричної карбонізації сахарози, активованої борною кислотою, дозволяє одержати досить ємні вуглецеві сорбенти (~1.5 % H_2 та до 49 мг/см^3 в мікропорах при 760 тор і 77К) та за умов використання термопарової активації (H_2O, 800 – 900 °C, > 2 – 2,5 % H_2) і оптимізації застосованих способів формування вуглецевих структур з високим об'ємом мікропор і питомою поверхнею, і наблизитися, таким чином, до одержання на їх основі практично та економічно прийнятних адсорбентів та акумуляторів водню.

Структурно-сорбційні властивості за азотом і воднем азотвмісних вуглецевих матеріалів і нестехіометричного нітриду вуглецю

Матеріали на основі нітриду вуглецю привертають пильну увагу науковців завдяки їх унікальним властивостям – таким як висока міцність, низький коефіцієнт тертя, хімічна інертність, стабільна автоелектронна емісія, прозорість в широкому діапазоні оптичних частот та висока водостійкість. Завдяки своїм властивостям такі матеріали є перспективними щодо технологічних та біологічних застосувань, наприклад, для біосумісних покриттів медичних імплантів, як електроди в джерелах струму, захисні покриття від корозії, сенсори для визначення вологості та складу газових сумішей.

Пористість значно розширює діапазон застосування матеріалів на основі нітриду вуглецю, завдяки можливості використання для селективної адсорбції і зберігання при підвищеному тиску газів, зокрема водню, адсорбції біомолекул, основного каталізу. Крім того, значне збільшення питомої поверхні за рахунок пористості збільшує їх фотокаталітичну активність. Для одержання пористих модифікацій нітриду вуглецю було запропоновано багато нових підходів, серед яких найбільш важливими є темплатні методи з використанням м'яких або жорстких темплатів. Так, наприклад, при розкладі похідного меламіну при температурах 400–500 °C було одержано аморфний нітрид вуглецю з майже стехіометричним складом C3N4 та широкими рефлексами, подібними до графітових, на дифрактограмах [7]. Також було описано метод одержання нітриду вуглецю сольвотермічною конденсацією меламіну з ціанурхлоридом, який може використовуватись для масштабного виробництва [8]. Сольвотермічна конденсація при температурі 250 °C та тиску 140 МПа приводить до утворення низькоконденсованих продуктів з низьким порядком та великим числом бічних аміногруп. Нагрівання меламіну в присутності гідразину до 800 °C при тиску 2,5 ГПа сприяє формуванню нітриду вуглецю з високо впорядкованою графітоподібною структурою, але з нестачею азоту, малий вміст якого не дозволяє говорити про рівномірний його розподіл. Ця робота була відновлена авторами [9], які синтезували нітрид вуглецю шляхом конденсації ціанурхлориду з кальцій ціанамідом та встановили температурні межі (між 500 та 600 °C), в яких вдалось одержати впорядкований продукт зі складом, близьким до стехіометричного. Авторами [10] як прекурсор було використано 2-аміно-4,6-дихлоротриазин та в результаті реакції при високій температурі і тиску одержано графітоподібний нітрид вуглецю з високим ступенем кристалічності. Кристалічний нітрид вуглецю також вдалося одержати сольвотермічним синтезом з ціанурхлориду та натрій аміду в бензолі при нагріванні вище 200 °C протягом 8–12 год [11]. Цією ж групою дослідників було одержано нанотрубки нітриду вуглецю подібною реакцією ціанурхлориду з азидом натрію [12]. Впорядкування графітових площин в цих зразках дещо менше виражено, що, однак, може бути пов'язано з особливостями наноструктури.

Метою даної частини роботи було визначення умов одержання нестехіометричного пористого нітриду вуглецю методом матричної карбонізації етилендіаміну в присутності тетрахлорвуглецю, а також з'ясування особливостей його структури, складу та сорбційних властивостей відносно водню, в порівнянні з азотвмісними вуглецевими матеріалами.

Зразки нітриду вуглецю з різною пористою структурою було одержано методом матричного синтезу, використовуючи кремнеземні мезопористі молекулярні сита типу KIT-6 (C_3N_4–KIT-6) та MCF (C_3N_4–MCF) як екзотемплати. Для цього наважку вихідного KIT-6 масою 0,5 г (типу

MCF масою 0,3 г) додавали до суміші 2 мл етилендіаміну та 1,5 мл чотирихлористого вуглецю та нагрівали до 90 °С протягом 6 год зі зворотним холодильником. Одержану в результаті темно-коричневу масу висушували при 60 °С протягом 12 год та змішували з сумішшю 2 мл етилендіаміну та 1,5 мл чотирихлористого вуглецю. Суміш повторно нагрівали до 90 °С протягом 6 год зі зворотним холодильником та висушували. Одержаний світло-коричневий порошок нагрівали в інертній атмосфері до 600 °С зі швидкістю 3 °С/хв та витримували при цій температурі 5 год для проходження карбонізації. Кремнеземну матрицю видаляли обробкою в розчині HF (HF: H_2O = 1 : 3), одержані продукти промивали кілька разів дистильованою водою та етиловим спиртом, а потім висушували при 100 °С.

Для одержання мезопористого N-вмісного матеріалу в матриці KIT-6 (CN-KIT-6) використовували вуглець-кремнеземні композити, які було синтезовано матричною карбонізацією сахарози також в KIT-6. Функціоналізацію зазначених композитів азотом здійснювали шляхом використання меламіну відповідно до [13]. Вуглецеву репліку матриці KIT-6 одержували за методикою [14].

Одержані після видалення матриці зразки представляють собою репліки відповідних ММС. В ІЧ-спектрах одержаних зразків спостерігаються смуги поглинання при 1260 $см^{-1}$, 1490 $см^{-1}$ та 1630 $см^{-1}$, характерні, відповідно, для валентних коливань азоту в ароматичному циклі, коливань зв'язку =C=N– та $–NH_2$ групи. Подібні спектри спостерігали також для непористих зразків нітриду вуглецю [15]. Присутність азоту підтверджується даними CHN-аналізу (табл. 4). Це свідчить про включення нітрогену до структури вуглецевого матеріалу, тобто про утворення нітриду.

Таблиця 4.

Дані CHN-аналізу для зразків нітриду вуглецю C_3N_4–KIT-6 та C3N4–MCF

Зразок	N	C	H
C_3N_4–KIT-6	13,58	71,51	1,44
C_3N_4–MCF	13,69	72,56	1,41
CN-KIT-6	0,56	88,01	0,36
C-KIT-6	–	97,83	2,17

Дифрактограми зразків нітриду вуглецю характеризуються широкими рефлексами при $2\theta = 22{,}3°$ (рис. 5, а), що відповідає дифракції від площини *002* з міжплощинною відстанню 3,51 Å, яка близька до міжплощинної відстані в непористому нітриді вуглецю. Це вказує на турбостратне впорядкування атомів карбону та нітрогену в CN графенових площинах – за [16]. Однак відсутність чітких інтенсивних рефлексів на дифрактограмах свідчить про малий ступінь кристалічності зразків.

Одержаним матеріалам притаманна просторово впорядкована мезоструктура, що відповідає вихідним ММС. Так, дифрактограма (рис. 5, б) вихідної матриці KIT-6 характеризується добре розділеними *hkl* рефлексами, що визначає високовпорядковану кубічну структуру з *Ia3d* типом симетрії. Внаслідок зменшення міжплощинних відстаней в нітриді вуглецю, одержаному в матриці типу KIT-6, спостерігається зміщення максимумів рефлексів на дифрактограмі в бік більших кутів, в порівнянні з вихідним ММС. Зменшення інтенсивності піків на дифрактограмі C_3N_4–KIT-6 свідчить про потовщення стінок в продукті, порівняно з матрицею KIT-6 – аналогічно до пояснення авторів [17] для гексагональної структури MCM-41. Для зразка нітриду вуглецю, одержаного в матриці типу MCF, також зберігається просторове впорядкування мезопор, однак спостерігається зміщення другого максимуму на дифрактограмі в бік більших кутів та значний перерозподіл інтенсивностей рефлексів (рис. 5, в). Імовірно, такі зміни в структурі зумовлено включенням азоту в каркас через незначну зміну міжатомних відстаней та його електронодонорні властивості.

Аналіз ізотерм ад(де)сорбції азоту (рис. 6, табл. 5) показує, що синтезовані зразки нітриду вуглецю характеризуються переважно мезопористою структурою ($V_{мі}$ = 0,06 – 0,08 $см^3/г$, $V_{ме}$ = 0,54 – 0,58 $см^3/г$), порівняно високими питомою поверхнею (S_{BET} – до 585 $м^2/г$), сумарним об'ємом пор (V_{Σ} – до 0,81 $см^3/г$) і низькою однорідністю мезопор за розмірами, що зумовлено особливостями процесу реплікації пористої структури вихідних кремнеземних матриць KIT-6 та MCF. Порівняльний аналіз кри-

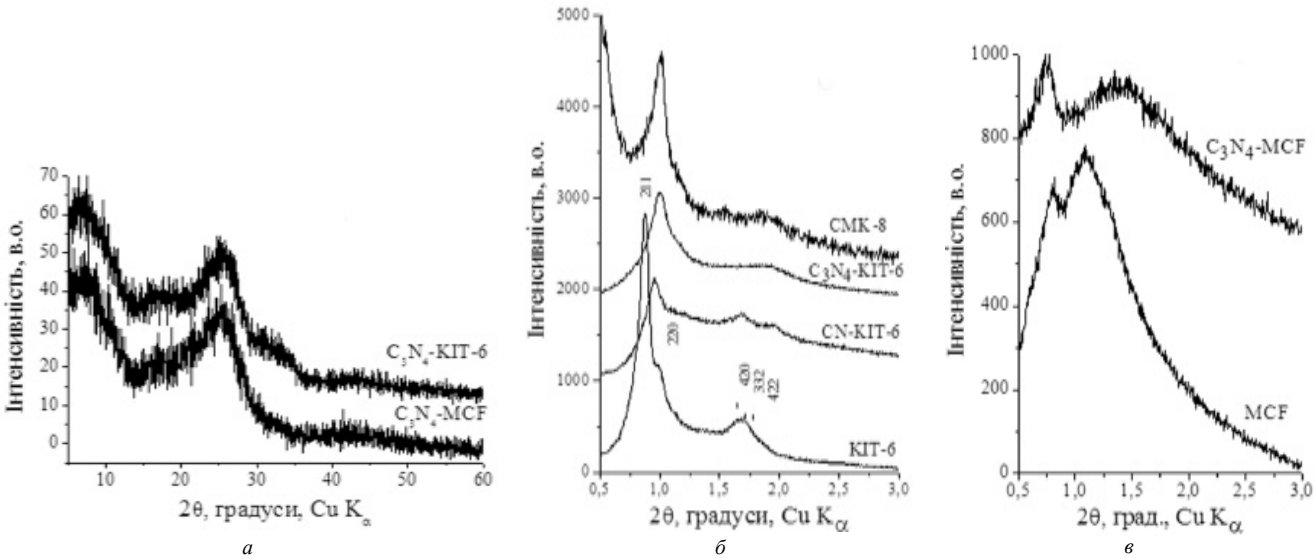


Рис. 5. Дифрактограми зразків нітриду вуглецю: а – середньокутова область; б і в – малокутова область

вих розподілу об'єму мезопор за розмірами зразків нітриду вуглецю і вуглецевої репліки ММС типу KIT-6 (СМК-8, прекурсор – сахароза) засвідчує наявність в їх структурі трьох максимумів (табл. 5, рис. 6*б*, *в*), що обумовлено близькими особливостями перебігу реплікації вихідної матриці прекурсорами різної природи.

Аналіз розрахованих значень адсорбційного потенціалу $|\Delta\mu_o|$ для продуктів матричного синтезу показує залежність енергії адсорбції азоту в стандартних умовах від параметрів пор зразків, природи і функціоналізації їх поверхні, а саме: зростання $|\Delta\mu_o|$ (від 21 до 49 кДж/моль) при зменшенні розміру і підвищенні об'єму мікропор, а також за наявності N-вмісних поверхневих груп (для вихідної матриці Si-KIT-6 – $|\Delta\mu_o|$ ~ 13 кДж/моль).

Аналіз адсорбційних властивостей синтезованих зразків нітриду вуглецю за воднем проводився з урахуванням характеристик їх пористої структури, одержаних із ізотерм адсорбції стандартного адсорбату азоту, в однакових для азоту і водню умовах адсорбції (T = 77 K, p ≤ 760 тор).

Адсорбційна здатність до водню (при p = 760 тор) (рис. 7, табл. 6) зразків нітриду вуглецю знаходиться у межах від 0,8–0,9 % ваг., її значення зумовлене переважно відповідними параметрами пористої структури, а саме об'ємом і розміром мікропор і загальною питомою поверхнею ($S_{БЕТ}$ = 530–585 м^2/г), а також адсорбційною специфічністю до водню їх поверхні, зокрема наявністю азотвмісних центрів поляризації водню.

Суттєве підвищення загальної питомої поверхні зразків CN–KIT-6 і C–KIT-6 ($S_{БЕТ}$ – до 1190 і 1570 м^2/г відповідно) супроводжується відповідним підвищенням адсорбційної здатності до водню (~ 1,0 і 1,9 % ваг. відповідно).

Для характеристики адсорбційної специфічності поверхні синтезованих зразків до водню розраховано значення питомої адсорбції на їх поверхні (S_{BET}) ρ_{H2} (при 760

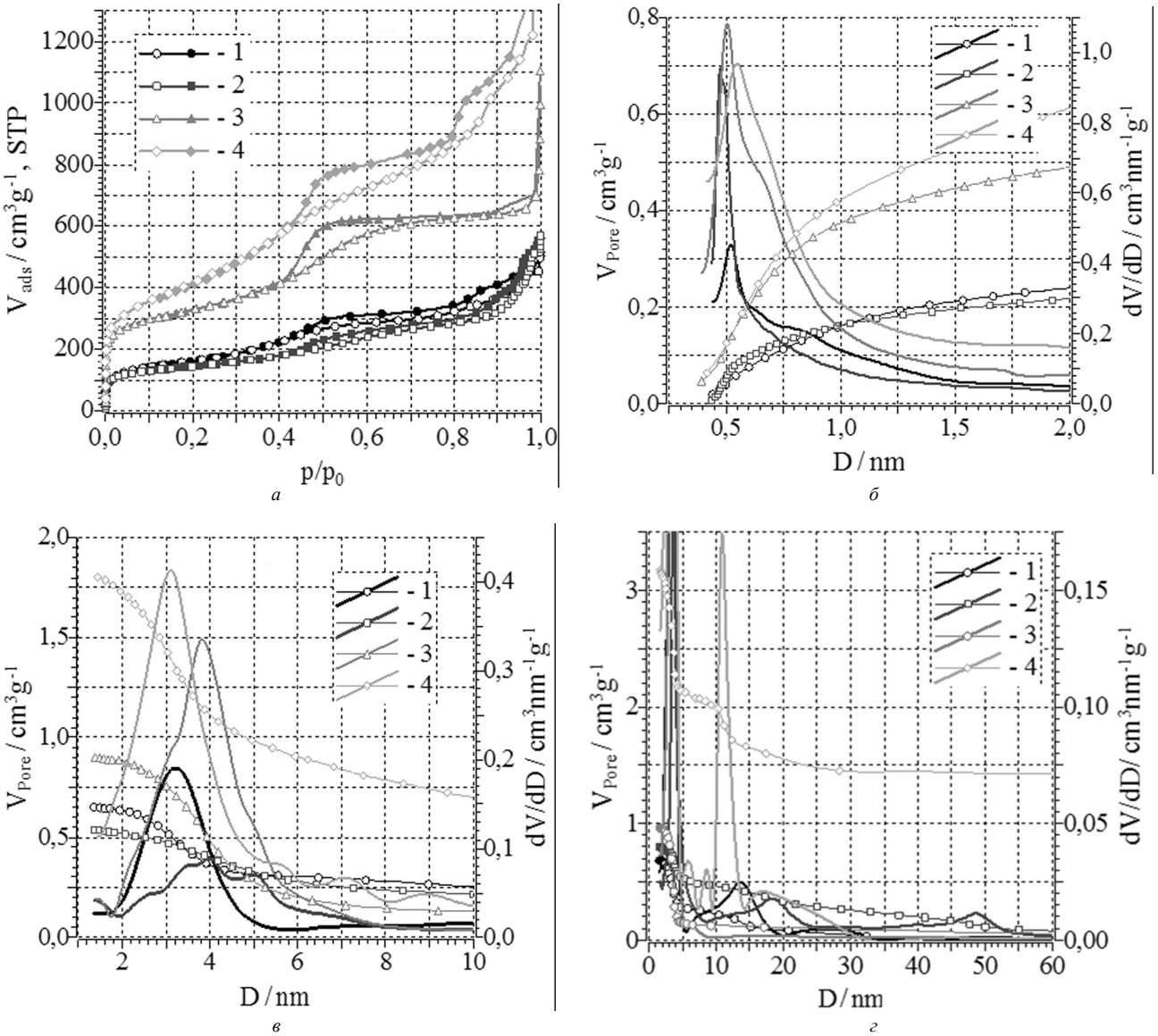


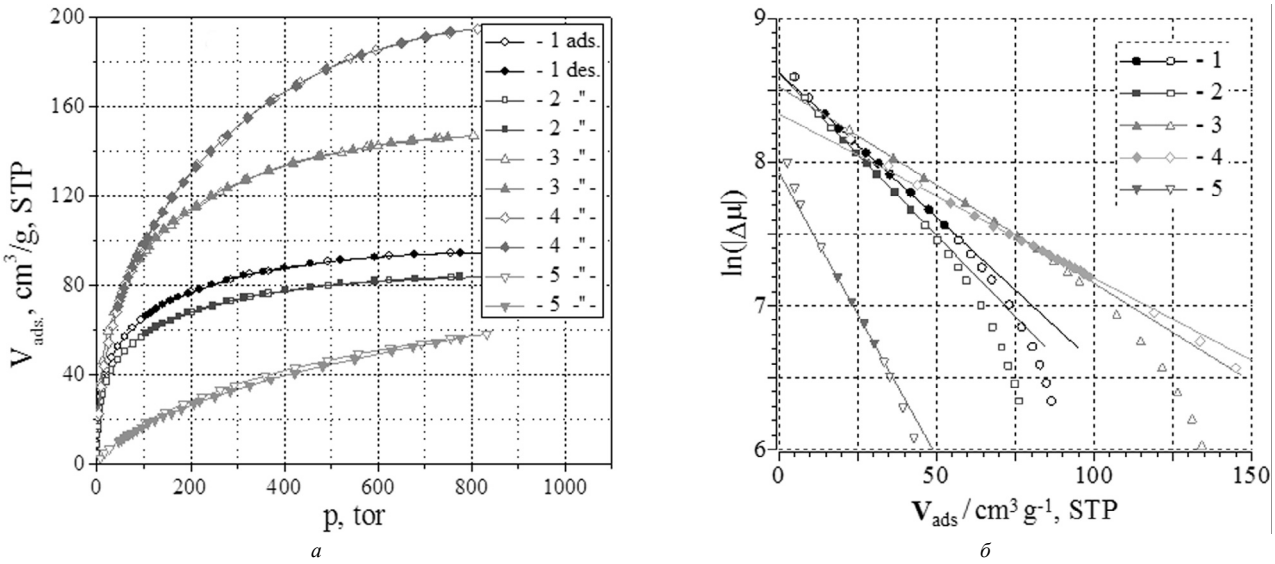
Рис. 6. Адсорбція азоту (77 K) зразками C_3N_4–KIT-6 (1), C3N$_4$–MCF (2) , CN-KIT-6 (3) і C-KIT-6 (СМК-8) (4): а – ізотерми ад(де)сорбції; б – розподіл об'єму мікропор за розмірами (метод Horvath-Kawazoe); в – розподіл об'єму мезопор за розмірами (адсорбційна гілка ізотерми, метод BJH); г – розподіл об'єму мезопор за розмірами (десорбційна гілка ізотерми, метод BJH)

тор). Відповідний порівняльний аналіз питомої адсорбції водню на поверхні пор одержаних продуктів реплікації вихідних матриць свідчить про суттєве зростання значень ρ_{H2} з підвищенням вмісту атомів азоту в структурі кристалічних зразків нітриду вуглецю (від 5,4 до 7,3 мкмоль/м^2), при цьому специфічність до водню поверхні вихідної кремнеземної матриці KIT-6 набагато нижча (ρ_{H2} = =3,0 мкмоль/м^2). Енергетичні параметри адсорбції водню ($|\Delta\mu_o|$) більш коректно висвітлюють спорідненість поверхні до водню синтезованих зразків, оскільки не залежать від ступеню заповнення поверхні воднем (значення ρ_{H2} при p < 760 тор суттєво вищі для зразків з високими $|\Delta\mu_o|$, а при p > 760 тор – для зразків з меншим адсорбційним потенціалом). Відповідний аналіз адсорбційного потенціалу підтверджує ефект зростання спорідненості до водню поверхні зразків з підвищенням концентрації азотвмісних центрів, що видно із зміни значень $|\Delta\mu_o|$ від 4,2 для C-KIT-6 до 5,1–5,6 кДж/моль для азотвмісних зразків (табл.6) (максимальні значення $|\Delta\mu_o|_{H2}$ спостерігаються для зразків H-ZSM-5 – 6,6 кДж/моль). Слід відзначити, що різниця в значеннях адсорбційного потенціалу водню для азотвмісних зразків CN–KIT-6 і C_3N_4–KIT-6 зумовлена не тільки загальною концентрацією азоту на їх поверхні, але також особливостями функціоналізації їх поверхні, а саме

Таблиця 5.

Структурно-сорбційні характеристики зразків нітриду вуглецю (N_2, 77 K)

Зразок	$V_{мі}$, см^3/г	$D_{мі}$, нм	$V_{ме}$, см^3/г	$D_{ме}$, нм	$S_{ме}$, м^2/г	$S_{БЕТ}$, м^2/г	V_{Σ}, см^3/г	$\|\Delta\mu_o\|$, кДж/моль
C_3N_4–KIT-6	0,06	0,52±0,08	0,58	3,2±0,8 13,7±3,9 26,3±5,7	440	585	0,70	23,5
C_3N_4–MCF	0,08	0,48±0,04	0,54	4,1±1,5 18,4±4,0 48,5±4,3	330	530	0,81	34,9
CN–KIT-6	0,20	0,51±0,13	0,96	3,8±0,9	710	1190	1,16	49,0
C–KIT-6 (CMK-8)	0,07	0,55±0,19	1,86	3,1±0,8 10,9±0,9 17,0±3,5	1300	1570	1,93	20,7
KIT-6	0,10	0,57±0,10	1,23	7,4±0,6	590	830	1,33	12,5
MCF	0,04	~0,51	1,70	14.5±1.5	360	470	1,74	13,5



а *б*

Рис. 7. Адсорбція водню (77 K) зразками C_3N_4–KIT-6 (1), C_3N_4–MCF (2), CN-KIT-6 (3), C-KIT-6 (CMK-8) (4), Si-KIT-6 (5): а – ізотерми адсорбції; б – графік для розрахунку початкового потенціалу адсорбції водню $|\Delta\mu_0|_{H2}$ (лінійна форма рівняння: $n_{ads} = -n_{mono} \cdot \ln|\Delta\mu/\Delta\mu_0|$ [18])

Таблиця 6.

Адсорбційні характеристики за воднем нітриду вуглецю та азотвмісних вуглецевих матеріалів на основі матриць KIT-6 і MCF (77 K)

Зразок	Адсорбція водню (p = 760 тор)			Потенціал адсорбції водню $\|\Delta\mu_o\|$, кДж/моль
	$V_{адс}$ (STP), см^3/г	a, % ваг.	Питома адсорбція на поверхні пор (S_{BET}) ρ_{H2}, мкмоль/м^2	
C_3N_4–KIT-6	95,2	0,85	7,3	5,6
C_3N_4–MCF	84,0	0,75	7,1	5,5
CN–KIT-6	145,6	1,30	5,5	5,1
C–KIT-6 (CMK-8)	190,4	1,70	5,4	4,2
KIT-6	56,2	0,50	3,0	2,8

концентрації поверхневих груп $–NH_2$, Ca≡N, нітрогензаміщених ароматичних кілець тощо, наявність яких підтверджено за даними ІЧ-спектроскопії (за даними титрування за Боемом концентрація основних груп для C_3N_4 є найвищою – 0,86, для CN–KIT-6 – 0,46 ммоль/г).

Таким чином, одержано зразки нітриду вуглецю, що характеризуються значною пористістю (об'єм пор – до 0,8 см^3/г, питома поверхня – до 600 м^2/г) та просторовою впорядкованістю. Виявлено особливості функціоналізації (наявність амінних, нітрильних груп, нітрогензаміщених ароматичних кілець) і суттєве зростання енергії і питомої адсорбції водню на поверхні нітриду вуглецю порівняно з іншими N-вмісними вуглецевими матеріалами.

Виявлено суттєвий вплив використання активуючих і темплатуючих агентів на пористу структуру вуглецевих матеріалів (ВМ): в присутності фосфорної кислоти (H_3PO_4/сах-за = 0,6–1,2, 400 °С) утворюються ВМ із збільшеним $D_{пор}$, $V_{мі}$ і $V_{супермі}$, адсорбція водню – в межах 1,0–1, 4 % ваг. в залежності від T_{carb} і вмісту H_3PO_4. В присутності хлориду цинку ($ZnCl_2$/сах-за = 3–7, 700 °С) утворюються переважно мезопористі ВМ ($V_{ме}$ – до 1,54 см^3/г, $S_{мезо}$ – до1486 м^2/г), адсорбція H_2 – до 1,3 % ваг. Встановлено, що термопарова активація при 850 °С призводить до підвищення $V_{мі}$ (0,53 см^3/г), S_{BET} (2300 м^2/г) і адсорбції водню – до 2,3 % ваг. відповідно. З використанням методу додаткової термопарової активації (H_2O, 850 °С) одержано високопористі ВМ (SBET – до 2300 м^2/г) з високою адсорбційною здатністю до водню (до 2,3 % H_2 при 760 тор і 77К).

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

*1. Stein A., Wang Z., Fierke M.A. Functionalization of porous carbon materials with designed pore architecture // Adv. Mater. – 2009. – **21**, No. 3. – P. 265–293.*

*2. Burgess J.S., Acharya C.K., Lizarazo J., et al. Boron-doped carbon powders formed at 1000 C and one atmosphere // Carbon. – 2008. – **46**, No. 13. – P. 1711–1717.*

*3. Jeong Y., Chung T.C.M. The synthesis and characterization of a super-activated carbon containing substitutional boron (BC_x) and its applications in hydrogen storage // Carbon. – 2010. – **48**, No. 9. – P. 2526–2537.*

*4. Paraknowitsch J.P., Thomas A. Doping carbons beyond nitrogen: an overview of advanced heteroatom doped carbons with boron, sulphur and phosphorus for energy applications // Energy Environ. Sci. – 2013. – **6**, No. 10. – P. 2839–2855.*

5. Wang L., Yang F.H., Yang R.T. Hydrogen storage properties of B- and N-doped microporous carbon // AIChE journal. – 2009. – 55, No. 7. – P. 1823–1833.

*6. Shcherban N.D., Yaremov P.S., Ilyin V.G., Ovcharova M.V. Influence of the method of activation on the structural and sorption properties of the products of carbonization of sucrose // J. of Analytical and Applied Pyrolysis. – 2014. – **107**. – P. 155–164.*

*7. Kouvetakis J., Todd M., Wilkens B., Bandari A., Cave N. Novel synthetic routes to carbon-nitrogen thin films // Chemistry of materials. – 1994. – **6**, No. 6. – P. 811–814.*

*8. Montigaud H., Tanguy B., Demazeau G., Alves I., Courjault S. C_3N_4: Dream or reality? Solvothermal synthesis as macroscopic samples of the C_3N_4 graphitic form //J. of Mater. Sci. – 2000. – **35**, No. 10. – P. 2547–2552.*

*9. Gu Y., Chen L., Shi L., Ma J., Yang Z., Qian Y. Synthesis of C_3N_4 and graphite by reacting cyanuric chloride with calcium cyanamide / / Carbon. – 2003. – **41**, No. 13. – P. 2674–2676.*

*10. Zhang Z., Leinenweber K., Bauer M., et al. High-Pressure Bulk Synthesis of Crystalline $C_6N_9H_3$"HCl: A Novel C_3N_4 Graphitic Derivative // J. of the Amer. Chem. Soc. – 2001. – **123**, No. 32. – P. 7788–7796.*

*11. Guo Q., Xie Y., Wang X., Lv S., Hou T., Liu X. Characterization of well-crystallized graphitic carbon nitride nanocrystallites via a benzene-thermal route at low temperatures // Chemical physics letters. – 2003. – **380**, No. 1. – P. 84–87.*

*12. Guo Q., Xie Y., Wang X., Zhang S., Hou T., Lv S. Synthesis of carbon nitride nanotubes with the C_3N_4 stoichiometry via a benzene-thermal process at low temperatures // Chem. commun. – 2004. – **1**. – P. 26–27.*

*13. Shcherban N.D., Filonenko S.M., Yaremov P. S., Dyadyun V.S. Synthesis and physical–chemical properties of N-containing nanoporous carbons // J. of Mater. Sci. – 2014. – **49**, No. 12. – P. 4354–4362.*

*14. Лысенко Н.Д., Опанасенко М.В., Яремов П.С., Швец А.В., Ильин В.Г. Структурно-сорбционные свойства углеродных реплик, полученных матричной карбонизацией органических прекурсоров в SBA-15 и KIT-6 // Теор. и экспер. химия. – 2010. – **46**, No. 1 – P. 51–57.*

*15. Kroke E., Schwarz M. Novel group 14 nitrides // Coordination Chemistry Reviews. – 2004. – **248**. – No. 5. – P. 493–532.*

*16. Qiu Y., Gao L. Chemical synthesis of turbostratic carbon nitride, containing C–N crystallites, at atmospheric pressure // Chem. Commun. – 2003. – **18**. – P. 2378-2379.*

*17. Feuston B.P., Higgins J.B. Model structures for MCM-41 materials: a molecular dynamics simulation // J. of Phys. Chem. – 1994. – **98**, No. 16. – P. 4459–4462.*

*18. Adolphs J. Excess surface work - A modelless way of getting surface energies and specific surface areas directly from sorption isotherms // Applied Surface Science. – 2007. – **253**. – P. 5645–5649.*

Розділ 3
ВИКОРИСТАННЯ ВОДНЮ

ЕЛЕКТРОЛІТНІ ТА ЕЛЕКТРОДНІ МАТЕРІАЛИ ДЛЯ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОЇ (600 °С) ПАЛИВНОЇ КОМІРКИ НА ОСНОВІ ОКСИДУ ЦИРКОНІЮ, СТАБІЛІЗОВАНОГО КОМПЛЕКСНИМИ СКАНДІЄВМІСНИМИ ДОБАВКАМИ

Введення

Оксид цирконію, стабілізований в кубічній структурі флюориту, характеризується високою провідністю по кисню. Він становить значний науковий і практичний інтерес у зв'язку з можливістю його застосування в твердотільних паливних елементах, кисневих датчиках, тощо [1, 2]. Відомо, що оксид цирконію при кімнатній температурі кристалізується в моноклінної сингонії. Л. Паулінгом [3] було показано, що границя стабільності структури типу флюориту обмежена співвідношенням іонних радіусів металу (Rm) до іонного радіусу кисню (R_O): $R_m/R_O \geq 0{,}73$. Кубічний ZrO2 можна отримати при збільшенні середнього радіусу катіона шляхом заміщення іонів Zr^{4+} іонами більшого радіусу або утворенням вакансій в кисневій підгратці. Для стабілізації кубічної фази оксиду цирконію часто використовують оксид ітрію (Y_2O_3), в цьому випадку спостерігається одночасне збільшення середнього радіусу катіона ($rY^{3+}_{к.ч.8}$=0,1019 нм, $rZ^{4+}_{к.ч.8}$ =0,084 нм) і утворення вакансій в підгратці кисню. В системі $ZrO_2 - Y_2O_3$ зі збільшенням концентрації Y_2O_3 відбувається перехід від моноклінної до тетрагональної і потім при 8% мол. Y_2O_3 – до кубічної структури. Проте оксид цирконію, стабілізований оксидом ітрію, має високу температуру спікання (і 1600 °С) і низьку стабільність у вологій атмосфері [4].

Оксид цирконію, стабілізований оксидом скандію, характеризується найвищою іонною провідністю серед твердих електролітів на основі ZrO_2 [5]. При цьому стабілізація відбувається переважно внаслідок утворення вакансій в кисневій підгратці, оскільки іонні радіуси цирконію та скандію близькі ($rZr^{4+}_{к.ч.8}$ =0,084 нм, $rSc^{3+}_{к.ч.8}$ = 0,087 нм) 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 ромбоедричної фази $Sc_2Zr_7O_{17}$ (r-ZrO_2) [6].

У ряді робіт показано, що введення оксиду заліза як третього компонента як в систему $ZrO_2 – Y_2O_3$ [7], так і в систему $ZrO_2 – Sc_2O_3$ [8] сприяє утворенню кубічної фази оксиду цирконію. Проте інформація про природу впливу оксиду заліза на стабілізацію кубічної фази оксиду цирконію практично відсутня. Суперечливі літературні дані про вплив Fe_2O_3 на провідність оксиду цирконію. Так, в роботі [9] показано, що додавання Fe_2O_3 зменшує провідність об'єму і границь зерен, а в [10] стверджується, що додавання Fe_2O_3, навпаки, збільшує провідність границь зерен. При цьому автори не досліджували електронну провідність при додаванні оксиду заліза, що не дозволяє коректно судити про вплив Fe_2O_3 на іонну провідність стабілізованого оксиду цирконію.

Утворенню стабільної фази кубічного ZrO_2 сприяє також введення CeO_2 як третього компоненту в системах ZrO_2-Y_2O_3 и ZrO_2-Sc_2O_3 [11]. Але введення CeO_2 (до 10 мол.%) може супроводжуватися появою метастабільної тетрагональної фази [12]. Значно впливає на фізичні та електричні властивості кераміки спосіб отримання порошку для її спікання. Передісторія може бути однією з причин, чому кераміка з церієвими добавками погано спікається та чому існують суттєві розбіжності у оптимальних концентраціях церію для досягнення найвищої кисневої провідності [13, 14].

У полікристалічних іонних провідниках загальна провідність визначається опором об'єму та границь зерен. Більшість досліджень спрямовані на підвищення провідності об'єму зерен. В той же час для пошуку шляхів підвищення іонної провідності полікристалічних систем необхідна інформація як про загальну провідності, так і про провідність об'єму зерен.

Паливні елементи працюють в широкому інтервалі активності (парціального тиску) кисню, що може в значних межах змінювати електронну провідність твердих електролітів [15]. Тому дослідження електронної провідності твердих електролітів на основі стабілізованого оксиду цирконію становить значний інтерес.

Перспективним є використання кубічного діоксиду цирконію в паливних елементах у вигляді товстих плівок (20–50 мкм). Це дозволяє мініатюризувати розмір паливних елементів та збільшити коефіцієнт корисної дії. Тому важливим є також синтез товстих плівок кубічного діоксиду цирконію та проведення порівняння електрофізичних властивостей об'ємних і плівкових матеріалів на основі кубічного діоксиду цирконію.

Метою даної роботи було: дослідження ролі оксидів заліза та церію в стабілізації кубічної фази діоксиду цирконію; пошук оптимальних стабілізуючих концентрацій Fe_2O_3 та CeO_2, вивчення та проведення порівняння іонної провідності, включаючи загальну провідність і провідність об'єму зерен, а також електронної провідності стабілізованого діоксиду цирконію в широкому інтервалі активності кисню в області середніх температур

(600–750 °C); розробка синтезу товстих плівок стабілізованого діоксиду цирконію та порівняльний аналіз електрофізичних властивостей об'ємних і плівкових матеріалів на основі кубічного діоксиду цирконію.

Експериментальна частина

Синтез обраних на основі попередніх даних складів порошків $(ZrO_2)_{0,90}(Y_2O_3)_{0,07}(Fe_2O_3)_{0,03}$, $(ZrO_2)_{0,90}(Sc_2O_3)_{0,07}(Fe_2O_3)_{0,03}$, $(ZrO_2)_{0,80}(Y_2O_3)_{0,14}(Ce_2O_3)_{0,06}$, $(ZrO_2)_{0,80}(Sc_2O_3)_{0,14}(Ce_2O_3)_{0,06}$ проводили методом послідовного двостадійного осадження [16]. Спікання кераміки залежно від складу синтезованого порошку проводили при температурі 1400–1500 °C. Синтезовані порошки використовували при отриманні товстих плівок методом type casting з використанням обладнання для нанесення плівок Film Applicator and Drying Time Recorder, Coatmaster 510 (Erichsen, Germany).

Зразки досліджували методом рентгенофазового аналізу (РФА) на дифрактометрі ДРОН-3М (Cu*K*α-випромінювання, Ni фільтр). Як зовнішні стандарти використовували сертифікований SiO_2 (стандарт 2Θ) і Al_2O_3 (стандарт інтенсивності). Для РФА використовували базу даних JCPDS. Для дослідження кінетики зміни розмірів керамічних матеріалів в процесі спікання використовували вертикальний дилатометр SETSYS Evolution (Setaram Instrumentation, Франція).

Мікроструктуру керамічних і плівкових зразків досліджували на растровому електронному мікроскопі (РЕМ) Jeol JSM 6510 з системою хімічного аналізу EDX JED-2300 JEOL (Японія).

Для визначення загальної провідності та об'ємної провідності зерен стабілізованого оксиду цирконію дослідження проводили в інтервалі частот 1 Гц – 2 МГц з використанням 1260 Frequency Response Analyzer і 1296 Dielectric Interface (Solartron). Вимірювання проводили в діапазоні температур 600-1073 К в атмосфері сухого повітря в двоелектродній комірці (DataLine). Аналіз даних проводився за допомогою програмного забезпечення "Zview" (Solartron).

Месбауерівські спектри (МС) отримували при кімнатній температурі на спектрометрі, що працює в режимі постійних прискорень, з використанням джерела γ-квантів Co^{57} в матриці Rh [17]. Обробляли МС за методом найменших квадратів з використанням програми Univem2. При моделюванні профілів використовували дані реставрації функцій розподілу квадрупольного розщеплення.

Величину електронної провідності зразків визначали за допомогою поляризаційної методики Хебба-Вагнера. Для блокування іонів кисню використовувалися платинові мікроелектроди з радіусом контакту 120 ± 20 мкм. Щоб Pt електрод був повністю блокуючим і щоб уникнути електрохімічної реакції між O_2 зразка і O_2 з зовнішньої газової фази, наносили високотемпературний вологостійкий керамічний клей RESBOND 908 (Cotronics Corporation) навколо мікроелектрода, а також на поверхню зразка. Блокуючий характер Pt мікроелектрода перед вимірюваннями ретельно перевіряли. Всі експерименти проводили в напрямку від низької активності кисню (10^{-25}) до високої активності кисню (10^3) [18].

Результати та їх обговорення

1. Роль оксиду заліза в стабілізації кубічної фази діоксиду цирконію в системах $(ZrO_2)_{0,9}(Y_2O_3)_{0,1-x}(Fe_2O_3)_x$ і $(ZrO_2)_{0,9}(Sc_2O_3)_{0,1-x}(Fe_2O_3)_x$

Система ZrO_2-Y_2O_3-Fe_2O_3. В потрійній системі ZrO_2-Y_2O_3-Fe_2O_3, Fe_2O_3 обмежено розчиняється в кристалічній гратці ZrO_2, але не є стабілізатором його високотемпературних модифікацій, хоча сприяє стабілізації ZrO_2, істотно збільшуючи ефективність Y_2O_3 як стабілізатора високотемпературного ZrO_2 [7]. Той факт, що Fe_2O_3 стабілізує ZrO_2 тільки в присутності Y_2O_3, наводить на думку про стеричний фактор (фактор толерантності), при якому забезпечується стабілізація високотемпературних модифікацій, або про утворення стабілізуючої сполуки Y-Fe-O.

Поряд з безсумнівним впливом розмірного фактора на стабілізацію високотемпературного ZrO_2 очевидним є також вплив інших факторів. Ми вважаємо, що стабілізація c-ZrO_2 в системі ZrO_2-Y_2O_3-Fe_2O_3 може бути обумовлена утворенням хімічної сполуки, ізоморфної до c-ZrO_2. Згідно [19], в бінарній системі Y_2O_3-Fe_2O_3 при термообробці ксерогелів (гідроксидів і алкоголятів) встановлено утворення двох сполук: ортоферитів $YFeO_3$ зі структурою деформованого перовскіту і ферогранатів $Y_3Fe_5O_{12}$. Ідентифікація фази ортоферитів $YFeO_3$ на МС зразків $(ZrO_2)_{0,9}(Y_2O_3)_{0,07}(Fe_2O_3)_{0,03}$ після термообробки при 1470К, і її відсутність на МС цих же зразків після термообробки при 1620 К вказує на розчинність $YFeO_3$ в c-ZrO_2. Відомі дві модифікації $YFeO_3$. За даними роботи [20] $YFeO_3$ з гексагональним елементарною коміркою (a = 0,3511 нм; c = 1,172 нм; V = 12,512 нм^3; Z = 2 з кутом, рівним 60°) утворюється при термообробці ксерогелів в інтервалі T = 990–1070 К, а з підвищенням температури до 1150–1200 К гексагональна комірка трансформується в орторомбічну (a = 0,5280 нм; b = 0,5592 нм; c = 0,77602 нм; V = 22,476 нм^3; Z = 4). При високих температурах перовскит може переходити в кубічну модифікацію, причому ромбоедрична фаза є проміжною між ромбічної і кубічної. З наведеного аналізу випливає, що гексагональний $YFeO_3$ може утворювати тверді розчини з ZrO_2 вже при порівняно низьких температурах (при температурах утворення h-$YFeO_3$), що сприяє утворенню широкої області c ZrO_2 [16].

Стабільність структури залізовмісних твердих розчинів зі структурою тетрагонально деформованого флюориту при тривалому зберіганні доведена методом МС в [16]. Це свідчить про те, що часткове заміщення іонів Y^{3+} на Fe^{3+} сприяє стабільності структури високотемпературного ZrO_2 в часі. Автори [21] деградацію структури стабілізованого ітрієм діоксиду цирконію пов'язують з мартенситним переходом t-ZrO_2→m-ZrO_2, обумовленим адсорбцією води. Отже, стабільність структури високотемпературного ZrO_2 в досліджуваній системі можна пояснити зменшенням її гідрофільності, обумовленої утворенням сполуки $YFeO_3$. Результати дослідження SEM і EDS підтверджують, що підвищення стабілізації Y-ZrO_2 при додаванні Fe_2O_3 відбувається за рахунок зменшення сегрегації ітрію на границі зерен.

Система $(ZrO_2)_{0,9}(Sc_2O_3)_{0,1-x}(Fe_2O_3)_x$. Згідно з правилом Оствальда, при переході з аморфного в кристалічний стан

в першу чергу повинна утворюватися кубічна модифікація c-ZrO_2. Це підтверджують дифрактограми зразків $(ZrO_2)_{0,90}(Sc_2O_3)_{0,10-x}(Fe_2O_3)_x$ після термообробки при температурі 870 К, на яких всі рефлекси відносяться до c-ZrO_2. Лінійне зменшення об'єму елементарної комірки c-ZrO_2 в області гомогенності узгоджується з правилом Вегарда ($rSc^{3+}_{к.ч.6} = 0{,}0745$ нм > $rFe^{3+}_{к.ч.6} = 0{,}0645$ нм [22]) і вказує на утворення твердого розчину заміщення.

На підставі РФА для месбауерівських досліджень був обраний зразок $(ZrO_2)_{0,9}(Sc_2O_3)_{0,1-x}(Fe_2O_3)_x$ з $x = 0{,}04$ після термообробки протягом 2 год. при 1670 та 1800 К. Перший зразок складався з фаз c-ZrO_2 і m-ZrO_2, а другий містив тільки фазу c-ZrO_2.

В роботі [23] встановлено, що при термообробці суміші оксидів скандію і заліза в співвідношенні $Fe^{3+}/Sc^{3+} \le 1$ утворюються тверді розчини заміщення Sc_2 x$FexO_3$. Методами електронної та нейтронної дифракції показано, що $ScFeO_3$ характеризується кубічної структурою типу біксбіта на основі Sc_2O_3 (пр. гр. Ia_3).

На сьогоднішній день немає чіткого уявлення про механізми стабілізації високотемпературних модифікацій діоксиду цирконію. Більшість дослідників вважає, що вирішальна роль у стабілізації ZrO_2 грає зменшення електростатичного відштовхування між іонами кисню в аніонних поліедрах за рахунок гетеровалентного заміщення іонів Zr^{4+} на іони з великим іонним радіусом і меншим ступенем окислення (Ca^{2+}, Mg^{2+}, Y^{3+}, Ln^{3+}). Проте в бінарній системі ZrO_2-Sc_2O_3 при заміщенні іонів Zr^{4+} на іони Sc^{3+} параметри кристалічної гратки стабілізованого ZrO_2 зменшуються [24].

Згідно ЯМР дослідженнями, іони Sc^{3+} займають позиції з к.ч.8 (0,087 нм) і к.ч.6 (0,0745 нм) порівну з середнім радіусом 0,08075 нм [25]. Такий розподіл іонів Sc^{3+}, ймовірно, спричиняє низьку стабільність кубічної фази по схемам:

$$\text{c-}ZrO_2 \rightarrow \text{m-}ZrO_2;\ \text{c-}ZrO_2 \rightarrow \text{r-}ZrO_2.$$

В $(ZrO_2)_{0,90}(Sc_2O_3)_{0,10-x}(Fe_2O_3)_x$ заміщення іонів Sc^{3+} (0,08075 нм) на іони Fe^{3+} (0,0645 нм) також призводить до подальшого зниження параметрів елементарної комірки, що повинно сприяти утворенню нестабільного c-ZrO_2. Однак c-ZrO_2 в області x = 0,02–0,04 є стабільним. Очевидно, стабільність структури типу флюориту в потрійній системі пов'язана з утворенням $ScFeO_3$, розчиненого в c-ZrO_2. Роль заліза проявляється у зв'язуванні іонів скандію та створенні найближчого октаедричного кисневого оточення. Таким чином, введення Fe_2O_3 підвищує ефективність Sc_2O_3 як стабілізатора (для стабілізації c ZrO_2 стає досить 6–7% мол. Sc_2O_3 замість 10–15% мол.) [26]. Утворення $ScFeO_3$ не дозволяє Sc_2O_3 сегрегувати до границь зерна і викликати деградацію високотемпературної фази c-ZrO_2.

2. Роль оксиду церію в стабілізації кубічної фази діоксиду цирконію в системах $(ZrO_2)_{0,89}(Sc_2O_3)_{0,11-x}(CeO_2)_x$ і $(ZrO_2)_{0,89}(Y_2O_3)_{0,11-x}(CeO_2)_x$

Для визначення особливостей стабілізації ZrO_2-Sc_2O_3 церієм, були вивчені системи скандієвмісних зразків $(ZrO_2)_{0,89}(Sc_2O_3)_{0,11-x}(CeO_2)_x$ ($0{,}01 \le x \le 0{,}04$) і аналогічних ітрієвмісних зразків в широкому інтервалі температур. Результати рентгенофазового аналізу (РФА) зразків вказаних систем містять небажані фази (моноклінна і тетрагональна), які відсутні лише в зразках $(ZrO_2)_{0,80}(Sc_2O_3)_{0,070(}CeO_2)_{0,06}$ і $(ZrO_2)_{0,82}(Sc_2O_3)_{0,07}(Y_2O_3)_{0,01}(CeO_2)_{0,02}$ при 1570 К. Виходячи з отриманих результатів, ці зразки були обрані для подальших порівняльних досліджень. Результати РФА показали, що при переході з рентгеноаморфного в кристалічний стан метастабільною фазою діоксиду цирконію є не кубічна (як у випадку заміщення залізом), а суміш фаз c-ZO_2 і t-ZO_2. Це є характерною особливістю церієвмісних твердих розчинів на основі ZO_2 і може бути пояснено на основі фазової діаграми стану системи ZrO_2-CeO_2, згідно з якою для стабілізація кубічної фази потрібні досить високі концентрації (40–45 мол.%) CeO_2 [27]. Крім того, при концентраціях $CeO_2 \le 4$ мол.% стабілізації високосиметричних (кубічній і тетрагональній) фаз ZrO_2 не спостерігається: при температурах термообробки порошку понад 870 К відбувається частковий розпад твердого розчину на основі ZrO_2 з співіснуванням в широкому діапазоні температур (1070–1570 К) поряд з тетрагональної також і моноклінної фази (≈ 40–50 мол.%). Заміщення церію по-різному впливає на ступінь і температуру дестабілізації ітрій- і скандійвмісних зразків. Для $(ZrO_2)_{0,89}(CeO_2)_{0,04}(Sc_2O_3)_{0,07}$ максимальний вміст фази m-ZrO_2 (53 мол.%) спостерігається при 1270 К; для аналогічного $(ZrO_2)_{0,89}(CeO_2)_{0,04}(Y_2O_3)_{0,07}$ вміст фази m-ZrO_2 менше, проте він росте з підвищенням температури до 1570 К. Підвищення вмісту моноклінної фази при проміжних температурах при підвищенні концентрації церію в системі $(ZrO_2)_{0,89}(Sc_2O_3)_{0,11-x}(CeO_2)_x$ можна пояснити зниженням вмісту скандію і, відповідно, – зниженням частки кисневих вакансій у порівнянні з x = 0,01.

Перевагами церієвого легування у порівнянні з ітрієвим є більша стабільністю структури в часі і при циклічних змінах температури [28]. Крім цього, тверді розчини на основі ZrO_2-CeO_2 характеризуються більш високою в'язкістю руйнування (> 25 МПа·м$^{-2}$) і меншою вартістю [29]. Іонний радіус іона церію Ce^{4+} (0,097 нм) більше, ніж Zr^{4+} (0,084 нм), що сприяє стабілізації високопровідної кубічної модифікації ZrO_2. На відміну від заміщення частини іонів Zr^{4+} іонами Fe^{3+}, у випадку введення в кристалічну гратку оксиду цирконію CeO_2 не збільшується кількість кисневих вакансій і діапазон робочих концентрацій церієвих добавок може бути ширше. Однак оптимальна з точки зору провідності концентрація CeO_2 залежить від складу твердого розчину і становить у » 6 мол.% для системи $(ZrO_2)x(Sc_2O_3)0{,}070(CeO_2)_y$.

3. Іонна провідність діоксиду цирконію, стабілізованого оксидами ітрію та скандію

У таблиці 1 наведені числові значення загальної провідності та провідності об'єму зерен кераміки стабілізованого ZrO_2 в інтервалі температур 770–870 К. З наведених даних видно, що синтезована кераміка характеризується досить високою кисневої провідністю в області середніх температур (850–1000К). Виходячи з високих значень іонної провідності оксиду цирконію, стабілізованого складними оксидами на основі скандію, ці матеріали можуть задовольняти вимогам до твердого електроліту середньотемпературних паливних елементів.

Відомо, що в іонних провідниках опір границь зерен вище опору об'єму зерен. Як наслідок, загальна про-

Таблиця 1.

Значення енергії активації, загальною провідності та провідності об'єму зерен кераміки на основі стабілізованого діоксиду цирконію

Хімічний склад	Енергія активації, еВ	Провідність, $Ом^{-1}·см^{-1}$							
		Загальна				Об'єму зерен			
		773 К	873 К	973 К	1073К	773 К	873 К	973 К	1073К
$(ZrO_2)_{0,90}(Y_2O_3)_{0,10}$	1,17	$2,6·10^{-4}$	$3,1·10^{-3}$	$1,5·10^{-2}$	$5,6·10^{-2}$	$4,3·10^{-4}$	$5,1·10^{-3}$	$2,5·10^{-2}$	$9,3·10^{-2}$
$(ZrO_2)_{0,90}(Y_2O_3)_{0,07}(Fe_2O_3)_{0,03}$	1,15	$4,6·10^{-5}$	$5,2·10^{-4}$	$2,5·10^{-3}$	$9,0·10^{-3}$	$5,6·10^{-5}$	$6,4·10^{-4}$	$3,0·10^{-3}$	$1,1·10^{-2}$
$(ZrO_2)_{0,80}(Y_2O_3)_{0,07}(Ce_2O_3)_{0,06}$	1,07	$3,3·10^{-4}$	$3,2·10^{-3}$	$1,3·10^{-2}$	$4,5·10^{-2}$	$4,2·10^{-4}$	$4,1·10^{-3}$	$1,7·10^{-2}$	$5,8·10^{-2}$
$(ZrO_2)_{0,90}(Sc_2O_3)_{0,07}(Fe_2O_3)_{0,03}$	1,18	$2,8·10^{-4}$	$3,4·10^{-3}$	$1,7·10^{-2}$	$6,2·10^{-2}$	$3,2·10^{-4}$	$3,9·10^{-3}$	$2·10^{-2}$	$7,1·10^{-2}$
$(ZrO_2)_{0,80}(Sc_2O_3)_{0,07}(Ce_2O_3)_{0,06}$	1,16	$7,0·10^{-4}$	$8,2·10^{-3}$	$4,0·10^{-2}$	$1,4·10^{-1}$	$9,0·10^{-4}$	$1,1·10^{-2}$	$5,1·10^{-2}$	$1,9·10^{-1}$

відність в іонних провідниках нижче провідності об'єму зерен, оскільки частина провідності втрачається через високий опор границь зерен. Найбільш значні втрати провідності спостерігаються в зразках $(ZrO2)_{0,90}(Y_2O_3)_{0,10}$, де загальна провідність становить 60% від провідності об'єму зерен в широкому температурному інтервалі.

Часткове заміщення іонів ітрію на іони церію або заліза істотно збільшує частку загальної провідності по відношенню до провідності об'єму зерен. При частковому заміщенні іонів ітрію на іони заліза також значно знижується провідність об'єму зерен (~ 80%) в широкому температурному інтервалі [30]. У випадку часткового заміщення іонів ітрію на іони скандію провідність об'єму зерен також знижується. Особливо це помітно на високих температурах – при 1073 К провідність об'єму зерен знизилася на ~ 38% [31].

Порівняльний аналіз властивостей зразків $(ZrO_2)_{0,90}(Y_2O_3)_{0,07}(Fe_2O_3)_{0,03}$ і $(ZrO_2)_{0,90}(Sc_2O_3)_{0,07}(Fe_2O_3)_{0,03}$ показує, що провідність об'єму зерен і загальна провідність скандієвмісного зразка більше на ~85% порівняно з ітрієвмісним зразком. При цьому частка загальної провідності по відношенню до провідності об'єму зерен також дещо більше.

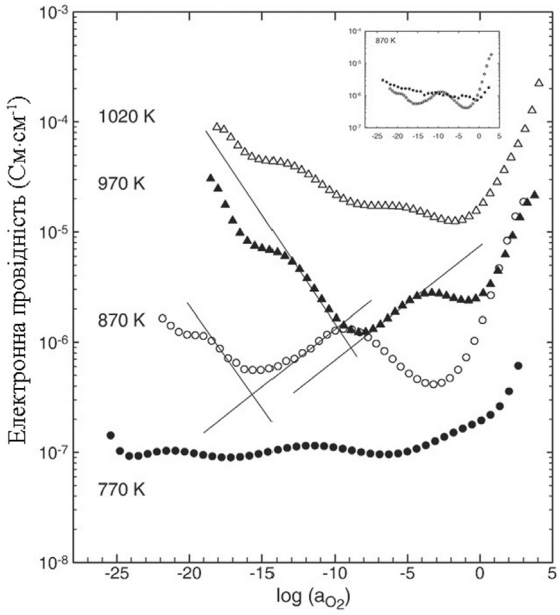


Рис. 1. Залежність електронної провідності $(ZrO_2)_{0,90}(Y_2O_3)_{0,07}(Fe_2O_3)_{0,03}$ і $(ZrO_2)_{0,90}(Y_2O_3)_{0,10}$ при 870К (вставка) від активності кисню при різних температурах.

4. Електронна провідність оксидів цирконію, стабілізованого оксидами ітрію та скандію

Як видно з рис. 1, електронна провідність зразка $(ZrO_2)_{0,90}(Y_2O_3)_{0,07}(Fe_2O_3)_{0,03}$ низька і становить $\approx 10^{-7}$ См·см$^{-1}$ при Т = 770 К і $\approx 10^{-6}$ См·см$^{-1}$ при Т = 870 К в широкому діапазоні активності кисню ($10^{25} < a_{O2} < 1$). Порівняння електронної провідності зразків $(ZrO_2)_{0,90}(Y_2O_3)_{0,07}(Fe_2O_3)_{0,03}$ і $(ZrO_2)_{0,90}(Y_2O_3)_{0,10}$ (вставка на рис. 1) говорить про відсутність росту електронної провідності при додаванні 3% мол. оксиду заліза. У відповідності з моделлю дефектів, залежність електронної провідності уе від активності кисню повинна мати нахил ділянок 0,25 (ріст кількості e^-) і -0,25 (ріст кількості p^+) в області високої і низької активності кисню. Мінімум розділяє області n- і p-типу провідності, в цій точці електронна та діркова провідності рівні. Деякі ділянки на залежностях, які спостерігаються експериментально (див рис. 1), не узгоджується з моделлю дефектів. При низькій активності кисню на залежності спостерігається плато, де відсутнє зростання концентрації електронів зі зменшенням активності кисню. У цій області активність кисню контролюється не прикладеною напругою, а залежить від захвату електронів редокс-активними іонами Fe^{3+}. Відновлення іонів Fe^{3+} до Fe^{2+} в області Pt мікроконтакту проходить із захопленням електронів, тому загальна кількість електронів залишається незмінним. Далі, через зменшення активності кисню і відсутність дифузії іонів Fe^{3+} в матеріал всі йони Fe^{3+} відновлюються на Pt мікроелектроді і процес захоплення перестає бути контролюючим.

При високій активності кисню, з її збільшенням електронна провідність не тільки виходить на плато, але зменшується, що вказує на процеси із захопленням дірок. Оскільки в області Pt мікроконтакту присутні іони Fe^{2+}, можемо припустити, що вони окислюються до Fe^{3+} . Окислення обмежує електронну провідність р-типу. Після того, як всі іони окисляться, нахил збільшується. Описані окислювально-відновні процеси за участю іонів заліза розширюють область активності кисню, в межах якої електронна провідність оксиду цирконію незначна в порівнянні з іонною.

5. Синтез плівок на основі оксиду цирконію, стабілізованого комплексними скандійвмісними добавками методом type casting

Товсті плівки систем $(ZrO_2)_{0,80}(Y_2O_3)_{0,07}(CeO_2)_{0,06}$, $(ZrO_2)_{0,80}(Sc_2O_3)_{0,07}(CeO_2)_{0,06}$, $(ZrO_2)_{0,90}(Y_2O_3)_{0,07}(Fe_2O_3)_{0,03}$, $(ZrO_2)_{0,90}(Sc_2O_3)_{0,07}(Fe_2O_3)_{0,03}$ синтезували методом type casting (лиття смуги), в основі якого лежить формування

товстої плівки за допомогою ножа, який одночасно слугує резервуаром для розчину. При нанесенні плівок готували суспензію, яка містила синтезовані наночастинки та рідку фазу, яка включала: ацетилацетон, ізопропанол, поліметилметакрилат, дибутилфталат, дибутилфосфат, галлотаннін, поліетиленгліколь-4000 додатково досліджувалася стабільність суспензій «оксидний порошок – рідка фаза».

Як видно з мікрофотографій перерізу та поверхні (рис. 2), одержані товсті плівки стабілізованого диоксиду цирконію мають цільну будову та рівномірні вздовж поверхні підкладки полікору. Система Ce-вмісних плівок має більшу товщину (15–20 мкм), порівняно з системою Fe-вмісних (10–12 мкм). Розмір зерен, що утворюють плівки, також відрізняється: від 0,5–1,5 мкм (Ce-вмісні плівки) до 2–3 мкм (Fe-вмісті плівки). Помітне зростання зерен Fe-вмісних плівок вказує на те, що оптимальна температура їх синтезу, ймовірно, знаходиться при температурах, трохи нижче, ніж 1670 К. Для товстих плівок залізовмісних систем температура спікання 1670К призводить до початку процесу плавлення зерен, в той час як для церієвмісних – тільки до початку процесу припікання зерен. Згідно результатів EDX аналізу при 1670 К відсутня дифузія в підкладку (полікор). Беручи до уваги, можна стверджувати, що склад отриманих плівок близький до заданого (з точністю до похибки енергодисперсійного методу, яка складає 1% для металів).

6. Порівняльний аналіз електрофізичних властивостей плівок на основі оксиду цирконію, стабілізованого комплексними скандієвмісними добавками, отриманих методом type casting.

В таблиці 2 наведені електрофізичні характеристики об'ємних зразків і товстих плівок складу

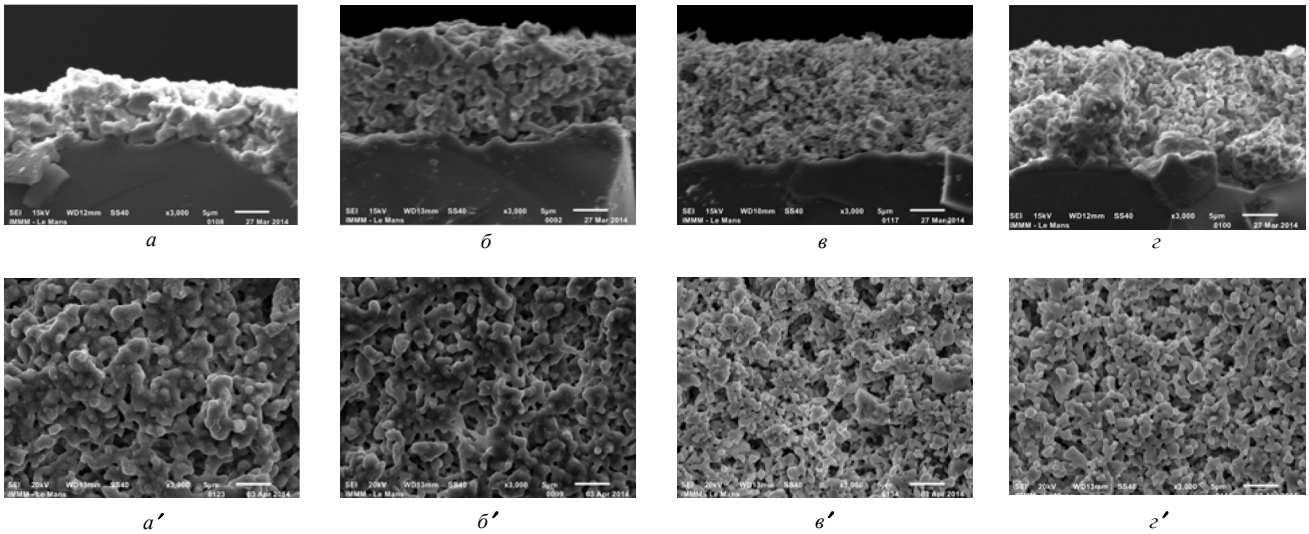
$$(ZrO_2)_{0,90}(Y_2O_3)_{0,07}(Fe_2O_3)_{0,03} \quad (1),$$

$$(ZrO_2)_{0,90}(Sc_2O_3)_{0,07}(Fe_2O_3)_{0,03} \quad (2),$$

$$(ZrO_2)_{0,80}(Y_2O_3)_{0,07}(CeO_2)_{0,06} \quad (3),$$

$$(ZrO_2)_{0,80}(Sc_2O_3)_{0,07}(CeO_2)_{0,06} \quad (4).$$

Як видно з наведених даних, провідність кераміки при 990–1000К зменшується у напрямку усег(4) > σ_{cer}(2) > σ_{cer}(3) > σ_{cer}(1), в той час як провідність товстих плівок – у напрямку σ_{film}(2) > σ_{film}(1) > σ_{film}(4) > σ_{film}(3). Різниця обумовлена різними режимами спікання кераміки та єдиним режимом спікання товстих плівок: у випадку церієвмісних об'ємних зразків ($(ZrO_2)_{0,80}(Y_2O_3)_{0,07}(CeO_2)_{0,06}$ та $(ZrO_2)_{0,80}(Sc_2O_3)_{0,07}(CeO_2)_{0,06}$) витримка є недостатньою для повного упорядкування твердого розчину, а у випадку залізовмісних ($(ZrO_2)_{0,90}(Y_2O_3)_{0,07}(Fe_2O_3)_{0,03}$ та $(ZrO_2)_{0,90}(Sc_2O_3)_{0,07}(Fe_2O_3)_{0,03}$) упорядкування за рахунок утворення сполук $Y_{2-x}Fe_xO_3$, $Sc_{2-x}Fe_xO_3$ відбувається швидше. При температурах відпалу залізовмісних товстих плівок ($(ZrO_2)_{0,90}(Y_2O_3)_{0,07}(Fe_2O_3)_{0,03}$ та $(ZrO_2)_{0,90}(Sc_2O_3)_{0,07}(Fe_2O_3)_{0,03}$) на 20–30 К вище, ніж для відповідної кераміки, провідність плівок наближається до провідності кераміки. Скан-



а *б* *в* *г*

а′ *б′* *в′* *г′*

Рис. 2. Мікроструктура перерізу (а, б, в, г) та поверхні (а′, б′, в′, г′) товстих плівок систем $(ZrO_2)_{0,90}(Y_2O_3)_{0,07}(Fe_2O_3)_{0,03}$ (а, а′), $(ZrO_2)_{0,90}(Sc_2O_3)_{0,07}(Fe_2O_3)_{0,03}$ (б, б′), $(ZrO_2)_{0,80}(Y_2O_3)_{0,07}(CeO_2)_{0,06}$ (в, в′), $(ZrO_2)_{0,80}(Sc_2O_3)_{0,07}(CeO_2)_{0,06}$ (г, г′). Тспікання =1670К.

Таблиця 2.

Електрофізичні властивості при 990 К обємних зразків та товстих плівок оксиду цирконію, стабілізованого комплексними добавками

№ п/п	Хімічний склад	провідність, $Ом^{-1}·см^{-1}$		Енергія активації, еВ	
		об'ємний зразок	товста плівка	об'ємний зразок	товста плівка
1	$(ZrO_2)_{0,90}(Y_2O_3)_{0,07}(Fe_2O_3)_{0,03}$	$3,5·10^{-3}$	$3,5·10^{-3}$	1,284	1,148
2	$(ZrO_2)_{0,90}(Sc_2O_3)_{0,07}(Fe_2O_3)_{0,03}$	$8,5·10^{-3}$	$7,2·10^{-3}$	1,256	1,170
3	$(ZrO_2)_{0,80}(Y_2O_3)_{0,07}(CeO_2)_{0,06}$	$8,4·10^{-3}$	$1,8·10^{-3}$	1,290	1,137
4	$(ZrO_2)_{0,80}(Sc_2O_3)_{0,07}(CeO_2)_{0,06}$	$11,2·10^{-3}$	$2,0·10^{-3}$	1,344	1,167

дієвмісні матеріали демонструють в цілому у 1,5–2 рази вищу провідність, ніж ітрієвмісні. Підбираючи склад та технологічні параметри, можливо створювати товсті плівки на основі стабілізованого оксиду цирконію, які майже не поступаються керамічним зразкам.

Провідність товстих плівок при 990К в 2,5÷3 рази менше, ніж керамічних зразків відповідних складів. В той же час енергія активації плівок є нижчою, внаслідок чого різниця провідності товстих плівок і кераміки зі зниженням температури зменшується. Скандієвмісні матеріали характеризуються більш високою провідністю по кисню, ніж ітрієвмісні. Товсті плівки мають провідність: система $(ZrO_2)_{0,80}(Sc_2O_3)_{0,07}(CeO_2)_{0,06}$ при 870К – $4\cdot10^{-4}$ См/см, при 970К – $5,6\cdot10^{-4}$ См/см; система $(ZrO_2)_{0,90}(Sc_2O_3)_{0,07}(Fe_2O_3)_{0,03}$ при 870К – $2,4\cdot10^{-3}$ См/см, при 970К – $3\cdot10^{-3}$ См/см; при цьому електрона провідність на 2 порядки нижча, порівняно з кисневою.

Висновки

1. Показано, що в системах $(ZrO_2)_{0,9}(Y_2O_3)_{0,1-x}(Fe_2O_3)_x$ и $(ZrO_2)_{0,9}(Sc_2O_3)_{0,1-x}(Fe_2O_3)_x$ $(0 \le x \le 0,05)$ Fe_2O_3 розчиняється в ZrO_2, але не є стабілізатором його високотемпературних фаз. Показано, що часткове заміщення іонів Y^{3+} на Fe^{3+} підвищує ефективність Y_2O_3 як стабілізатора високотемпературного ZrO_2 внаслідок утворення ортоферіту ітрію ($YFeO_3$), ізоморфного до c-ZrO_2, а також за рахунок зменшення сегрегації ітрію на границях зерен. У випадку системи $(ZrO_2)_{0,9}(Sc_2O_3)_{0,1-x}(Fe_2O_3)_x$, де $0 \le x \le 0,05$, оксид заліза (III), розчиняється в c-ZrO_2 спільно з оксидом скандію у вигляді кубічного твердого розчину $Sc_{2-x}Fe_xO_3$ зі структурою біксбіту, ізоморфного c-ZrO_2. Встановлено, що ефективність Sc_2O_3 як стабілізатора c-ZrO_2 в присутності Fe_2O_3 збільшується в 1,5–2 рази. Підвищення стійкості високотемпературної кубічної модифікації діоксиду цирконію може бути пояснено впливом ScFeO3, розчиненого в c-ZrO_2.

2. При введенні в оксид цирконію оксиду цирконію CeO_2 кількість кисневих вакансій зберігається, тому діапазон робочих концентрацій добавки ширше в порівнянні з добавкою Fe_2O_3. Добавка церію дозволяє уникнути формування значних кількостей моноклінної і, що особливо важливо, ромбоедричної модифікації діоксиду цирконію.

3. Було проведено дослідження структурних особливостей і іонної провідності в області середніх температур (600–750 °С) об'єму зерен і границь зерен оксиду цирконію, стабілізованого складними оксидами на основі ітрію, скандію і заліза, встановлено причини появи і області існування гістерезису провідності.

4. Встановлено, що при додаванні невеликої кількості Fe_2O_3 (3% моль) в стабілізований ZrO_2 проходять окислювально-відновні процеси за участю іонів заліза, які розширюють область активності кисню, в межах якої електронна провідність оксиду цирконію незначна в порівнянні з іонною.

5. Методом type-casting одержані товсті плівки діоксиду цирконію, стабілізованого комплексними скандієвмісними добавками товщиною 9÷18 мкм і з розміром зерен 0,5÷3 мкм. Однією з умов отримання щільних плівок є надшвидке підвищення температури, термообробку можна проводити за температур на 200 °С нижче, ніж кераміки.

6. Показано, що провідність товстих плівок при 700 °С в 2,5÷3 рази менше, ніж керамічних зразків відповідних складів. В той же час енергія активації плівок є нижчою, внаслідок чого різниця провідності товстих плівок і кераміки зі зниженням температури зменшується. Скандієвмісні матеріали характеризуються більшою провідністю по кисню, ніж ітрієвмісні.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

*1. Kawamura K., Watanabe K., Hiramatsu T. et al. Electrical conductivities of CaO doped ZrO_2–CeO_2 solid solution system // Solid State Ionics. – 2001. – **144**. – P. 11–18.*

*2. Belous A.G., Kravchyk K.V., Pashkova E.V. et al. Influence of chemical composition on structural properties and electrical conductivity of Y-Ce-ZrO_2 // Chem. Mater. – 2007. – **19**. – P. 5179–5184.*

3. Паулинг Л. Природа химической связи. – М.: Госхимиздат, 1947. – 440 с.

*4. Ran S., Winnubst L., Wiratha W. et al. Sintering Behavior of 0?8 mol%-CuO-Doped 3Y-TZP Ceramics // J. Amer. Ceram. Soc. – 2006. – **89**. – P. 151–155.*

*5. Ishihara T., Matsuda H., Takita Y. Doped LaGdO3 perovskite type oxide as new oxide ionic conductor // J. Amer. Ceram. Soc. – 1994. – **116**. – P. 3801–3804.*

*6. Hirano M., Oda T., Ukai K. et al. Effect of Bi2O3 additives in Sc stabilized zirconia electrolyte on a stability of crystal phase and electrolyte properties // Solid State Ionics. – 2003. – **158**. – P. 215–223.*

*7. Belous A.G., Pashkova E.V., V'yunov O.I. et al. Effect of combined doping (Y3+ + Fe3+) on structural features of nanodispersed zirconium oxide. // J. Mater. Sci. – 2005. – **40**. – P. 5273–5280.*

*8. Неуймин А.Д., Караваев Ю.Н., Пальгуев С.Ф. Исследование структуры, электропроводности и ее характера в системе ZrO2-Sc2O3-Fe2O3 // Тр. Ин-та электрохимии. – 1974. – **21**. – С.132–141.*

*9. Verkerk M.J., Middelhuis B.J., Burggraaf A.J. Effect of grain boundaries on the conductivity of high-purity ZrO2-Y2O3 ceramics / / Solid State Ionics. – 1982. – **6**. – P. 159–170.*

*10. Foschini C.R., Souza D.P., Filho P.I. et al. AC impedance study of Ni, Fe, Cu, Mn doped ceria stabilized zirconia ceramics // J. Eur. Ceram. Soc. – 2001. – **21**. – P. 1143–1150.*

*11. Preis W., Waldhòusl J., Egger A., Sitte W., Carvalho E. D., Irvine J. T. S. Electrical properties of bulk and grain boundaries of scandia-stabilized zirconia co-doped with yttria and ceria // Solid State Ionics. – 2011. – **192**. № 1. – P. 148-152.*

*12. Wang Zh, Cheng M., Bi Zh. et al. Structure and impedance of ZrO_2 doped with Sc2O3 and CeO2 //Mat.Letters - 2005. – **59**. – P. 2579–2582.*

*13. Wang Zh., Cheng M., Dong Y., at al. Anode-supported SOFC with 1Ce10ScZr modified cathode/electrolyte interface // Journal of Power Sources **156**. – 2 -P. 306-310.*

*14. Liu M., He Ch., Wang J., et al. Investigation of (CeO2)x(Sc2O3)(0.11"x)(ZrO2)0.89 (x = 0.01–0.10) electrolyte materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cell // J. Alloys and Compounds. – 2010. – **502**. – P. 319–323.*

*15. Yamamoto O. Solid oxide fuel cells: fundamental aspects and prospects // Electrochimica Acta. – 2000. – **45**. – P. 2423-2435.*

*16. Kravchyk K.V., Bohnke O., Gunes V. et al. Ionic and electronic of 3 mol% Fe2O3-substituted cubic Y-stabilized ZrO_2 // Solid State Ionics. – 2012. – **226**. – P. 53–58.*

*17. Янчевский О.З., Пашкова Е.В., Иваницкий В.П. и др. Мессбауэровские и рентгенографические исследования кубических твердых растворов $(ZrO_2)0,9(Sc_2O_3)_{0,1-x}(Fe_2O_3)_x$ // Неорг. материалы. – 2012. – **48.** – С. 700–705.*

*18. Белоус А.Г., Вьюнов О.И., Gunes V. at al. Ионная и электронная проводимость оксида циркония, стабилизированного оксидами иттрия и скандия // Неорг. материалы. – 2014. – **50**. – С. 1333–1340.*

*19. Лукачина Е.П , Стеценко В.И., Ермоленко И.В. Механизм образования $Y_3Fe_5O_{12}$ в системе $Y(OH)_3$-$Fe(OH)_2$ // Неорган. материалы. – 1978. – **14**. – С. 102–105.*

*20. Keth M. L., Roy R. Structural relations among double oxides of trivalent elements // Amer. Miner. – 1954. – **39**. – P. 1.*

*21. Алексеенко В.И. Волкова Г.К. Адсорбционный механизм фазового превращения стабилизированного диоксида циркония // Журн. технич. физики. – 2000. – **70**. – С. 57–62.*

*22. Shannon R.D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides // Acta Crystallogr., Sect. A. – 1976. – **32**. P. 751–767.*

*23. Breard Y., Fjellvag H., Hauback B. Investigation of Bixbite Type Scandium Oxides Involving a Magnetic Cation: $Sc_{2-x}FexO_3$ ($0 < x < 1$) // Solid State Commun. – 2011. – **151**. – P. 223–226.*

*24. Abdala P.M., Craievich A.F., Fantini M.C.A. et al. Metastable Phase Diagram of Nanocrystalline ZrO_2–Sc_2O3 Solid Solutions // J. Phys. Chem. 2009. – **113**. – P. 18661–18666.*

*25. Kim N., Hsieh C.H., Stebbins J.F. Scandium Coordination in Solid Oxides and Stabilized Zirconia: 45Sc NMR // Chem. Mater. – 2006. – **18**. – P. 3855–3859.*

*26. Striker D.W., Carlson W.G. Electrical Conductivity in the ZrO_2-Rich Region of Several M_2O_3–ZrO_2 Systems // J. Am. Ceram. Soc. – 1965. – **48**. – P. 286–289.*

*27. Duran P., Gonzalez M., Moure C., et al. A new tentative phase equilibrium diagram for the ZrO_2-CeO_2 system in air // Journal of Materials Science. – 1990. –**25**. – P. 5001–5006.*

28. Duh J.G. Lee M.Y. Fabrication and sinterability in Y_2O_3-CeO_2-ZrO_2 // J. Mater. Science. – 1989. –24. – P. 1959.

*29. Андриевская Е. Р. Герасимюк Г. И., Корниенко О. А. и др. Фазовые равновесия в системе HfO_2-ZrO_2-CeO_2 при температуре 1500 °С // Порошковая металлургия.–2006. – **9/10**. – С. 54–63.*

*30. Kravchyk K.V., Bohnke O., Gunes V., at al. Ionic and electronic conductivity of 3 mol% Fe_2O_3-substituted cubic Y stabilized ZrO_2 // Solid State Ionics. – 2012. – **226**. – P. 53–58.*

*31. Белоус А.Г., Кравчик К.В., Янчевский О.З. и др. Влияние Fe_2O_3 на структуру и свойства стабилизированного оксида циркония // Укр. хим. журн. – 2012. – **78.** – С. 3–19.*

ВПЛИВ ВОДНЕВО-ТЕРМІЧНОЇ ОБРОБКИ (ВТО) ПОРОШКІВ НА ПІДВИЩЕННЯ ЕКСПЛУАТАЦІЙНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНИХ, ЗНОСОСТІЙКИХ МАТЕРІАЛІВ

Сучасний розвиток промисловості нагально потребує застосування матеріалів здатних витримувати високі експлуатаційні навантаження. Вибір в якості високотемпературних та зносостійких матеріалів безкисневих керамік пояснюється вигідним поєднанням їх фізичних і механічних властивостей, зокрема, високою міцністю і твердістю, термостабільністю, стійкістю до окислення.

Найбільш міцні хімічні з'єднання цього класу утворюють легкі елементи III-V груп періодичної системи Д.І. Менделєєва. Ці елементи утворюють ряд бінарних сполук, серед яких найбільший інтерес з точки зору їх властивостей і практичної цінності є карбіди бору і кремнію, нітриди бору, алюмінію і кремнію.

Властивості цих з'єднань пояснюються особливостями їх електронної будови. Бор, карбон, нітроген і кремній, належать до sp-елементів підгруп IIIB та IVB періодичної системи. При утворенні між собою бінарних сполук відбувається стабілізація їх конфігурацій за рахунок утворення енергетично стабільних sp^3 станів, які і відповідають за високі електрофізичні і механічні властивості неметалічних карбідів і нітридів. Цікаво, що нітриди бору та алюмінію є кристалохімічними аналогами алмазу. Вони утворюють кристалічні гратки типу сфалериту і вюрциту. [1]

Кристалохімічні особливості неметалічних безкиснев их тугоплавких сполук визначають не тільки високий рівень їх фізичних характеристик, але і низьку дифузійну рухливість атомів в гратках цих з'єднань. Саме це суттєво впливає на процеси масопереносу при твердофазному спіканні, сповільнює усадку і перешкоджає формуванню контактів між частинками та зернами. Тому при отриманні безкисневих керамічних матеріалів необхідна розробка нових технологічних процесів, здатних забезпечити формування необхідних структурних станів, які визначають високі фізико-хімічні характеристики. [2]

В порошковій металургії для активації ущільнення і спікання порошків наразі застосовують технології які базуються на різних за дією фізико-хімічних процесах:

- очищення вихідних порошків [3-11];
- використання пластифікаторів та спеціальних зв'язуючих [12-14];
- збільшення питомої поверхні порошків та генерація дефектів в частинках порошку за рахунок подрібнення в шарових, планетарних, вібро- та атриторних млинах;
- спікання при високих температурах і тисках (гаряче, ізостатичне пресування) [15];
- обробка високоенергетичними методами (електророзрядне спікання, ударні хвилі, тощо) [16].

Кожен з цих методів має свої недоліки та переваги для кожного конкретного матеріалу і кожен має своє співвідношення ціна-якість. Так, наприклад, додавання пластифікаторів є одним з найдешевших технологічних методів, але при цьому способі неможливо отримати високощільні матеріали, що значно знижує фізичні характеристики (механічна міцність, електропровідність або, навпаки, електричний опір) виробів. Застосування високоенергетичних методів дає можливість отримати матеріали із високою щільністю, але висока вартість виробництва дозволяє застосовувати ці методи тільки для вузького класу завдань.

Одним із досить відомих, але мало вивчених чинників впливу на порошкові матеріали є водень. В більшості технологічних ланок він застосовується тільки, як відновлювальне середовище. Відоме явище водневого фазового наклепу в металах, завдяки якому є можливість значно підвищити механічні властивості виробів з порошків титану, паладію. Разом з тим вплив водневої обробки на порошки керамік практично не вивчений.

Відомо, що водень при певних умовах здатний утворювати з домішковими неметалічними елементами порошків (кисень, азот, вуглець, фосфор, кремній) та металічними (алюміній, залізо, манган, нікель) легколетючі проміжні сполуки з воднем (CHx, NH, OH, SiHx, FeHx, NiHx), що призводить до значної, або повної очистки поверхні зерен порошку, активації його спікання, що в свою чергу призводить до підвищення фізико-хімічних характеристик виробів.

В Інституті проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича розроблена нова технологія насичення і обробки матеріалів газами яка полягає у створенні умов подання водню в надлишковому об'ємі із швидкістю граничної для запорної арматури та створення градієнту температур, що дозволяє видаляти із зони реакції летючі домішки.

Матеріали і методи. Об'єктом дослідження були порошки нітриду алюмінію отримані пічним синтезом після механічного розмелу, із середньою дисперсністю 10-15 мкм та порошки нітриду кремнію отримані методом СВС з питомою поверхнею 2-10 $м^2/г$ (дисперсність 0,1-1 мкм). Домішковий склад порошків наведено в таблиці 1.

Згідно із складом домішкових елементів було проведено **термодинамічне моделювання** реакції можливої взаємодії водню з домішковими елементами в порошках AlN

та Si3N4. Розрахунок значення енергії Гіббса проводився в інтервалі температур від 300 до 1400 К. При температурі вище 1400 К спостерігається часткове спікання порошку, тому розрахунки для більш високих температур не проводилися. Розрахунок енергії Гіббса найбільш імовірних реакцій представлений на рис. 1.

Як видно з наведених даних, найбільш імовірна реакція утворення гідриду алюмінію з незв'язаного алюмінію. Енергія Гіббса у всьому інтервалі температур має від'ємне значення, яке при підвищенні температури зменшується. Енергія утворення парів води з кисню, адсорбованого на поверхні порошку і входить до складу оксиду кремнію, негативна, і при підвищенні температури в першому випадку збільшується, у другому – зменшується. У ряді реакцій взаємодії водню з вуглецем і його похідними вуглеводнями найбільш імовірна реакція утворення ацетилену, енергія Гіббса якої при зростанні температури зменшується. При температурах понад 1100 К можлива реакція утворення етилену з ацетилену. Енергія утворення сірководню при температурі 1400 К досягає значення -59 кДж, зменшуючись при збільшенні температури. Взаємодія водню з іншими домішковими елементами, такими як вільний азот, фосфор, кремній, оксид алюмінію, з точки зору термодинамічних законів заборонено.

Таким чином, під час ВТО можуть існувати умови для утворення газоподібних продуктів – ацетилену, етилену, сірководню, води (у вигляді пари), гідриду алюмінію, а отже, і видалення з матеріалу домішкових елементів, що знижують фізико-механічні властивості спечених зразків – кисню, вільного алюмінію, вуглецю, сірки і кремнію. Це є технологічною та практичної передумовою для використання ВТО для очищення порошків нітридів алюмінію та кремнію. Реакції очищення нітриду алюмінію від домішок термодинамічно можливі у всьому розглянутому діапазоні температур (300-1400 К). Більшість реакцій – "тверде тіло-газ", і швидкість їх перебігу лімітується швидкістю дифузії вихідних речовин і продуктів реакції, тому з технологічної точки зору дослідження впливу воднево-термічної обробки слід проводити починаючи з 1100 К.

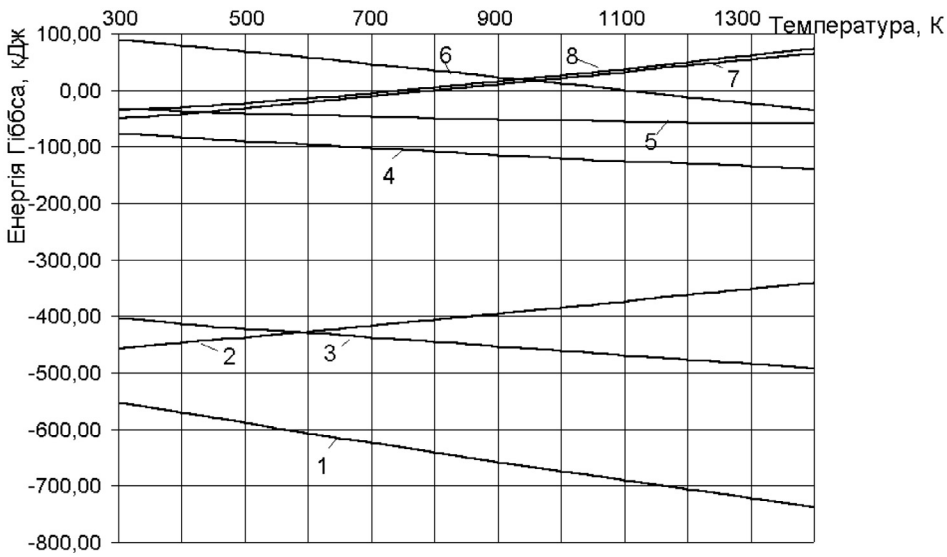
ВТО проводили на спеціально створеній установці, яка дозволяє витримувати матеріали в середовищі водню при температурах 300-1473 К та під надлишковим тиском від 0,05 до 0,15 МПа. Конструкція установки містить «холодну» частину (ділянку печі, що охолоджується проточною водою до температури 283-323 К) в якій конденсуються легколетючі з'єднання, що утворюються в результаті взаємодії домішок з воднем. Високочистий водень отримували розкладанням гідриду титану, який отримували на цьому ж обладнанні.

Зважаючи на дані термодинамічного моделювання ВТО проводили при температурах 1173-1373 К, 30 хвилин. Під час витримки матеріалу в середовищі водню проводилось однократне вакуумування реактору до тиску 10^{-3} мм рт. ст. з метою додаткового видалення легколетючих з'єднань.

Таблиця 1

Хімічний склад порошків нітриду алюмінію та нітриду кремнію.

Порошки	Хімічний склад порошків % (мас.)								
	Al	Si	N	O	C	S	Fe	Al віл.	Si віл.
AlN	63,5	–	31,9	1,9	0,7	0,3	0,3	0,2	0,12
Si_3N_4	–	59,4	39,0	0,8	0,3	–	0,1	–	0,05



1 – $Fe_2O_3+3H_2=2Fe+3H_2O$; 2 – $O_2+2H_2=2H_2O$; 3 – $SiO_2+2H_2=Si+H_2O$; 4 –$2C+H_2=C_2H_2$; 5 – $S+H_2=H_2S$; 6 – $C_2H_2+H_2=C_2H_4$; 7 – $C+2H_2=CH_4$; 8 – $2C+2H_2=C_2H_4$.

Рисунок 1 – Енергія Гібса найбільш імовірних реакцій при ВТО порошків AlN та Si_3N_4.

Хімічний склад вихідних (до обробки воднем) та оброблених за оптимальним режимом (1323 К, витримка 30 хв.) порошків нітриду алюмінію наведено в табл. 2.

В результаті проведеної ВТО вміст домішкових елементів істотно зменшився, особливо на вмісті кисню (зменшився в 6-8 разів), вуглецю в два рази, сірки в півтора рази.

Електронно-мікроскопічні зображення типових складових елементів структури порошків AlN до і після ВТО наведено в таблиці 3 і на рисунках 2-4.

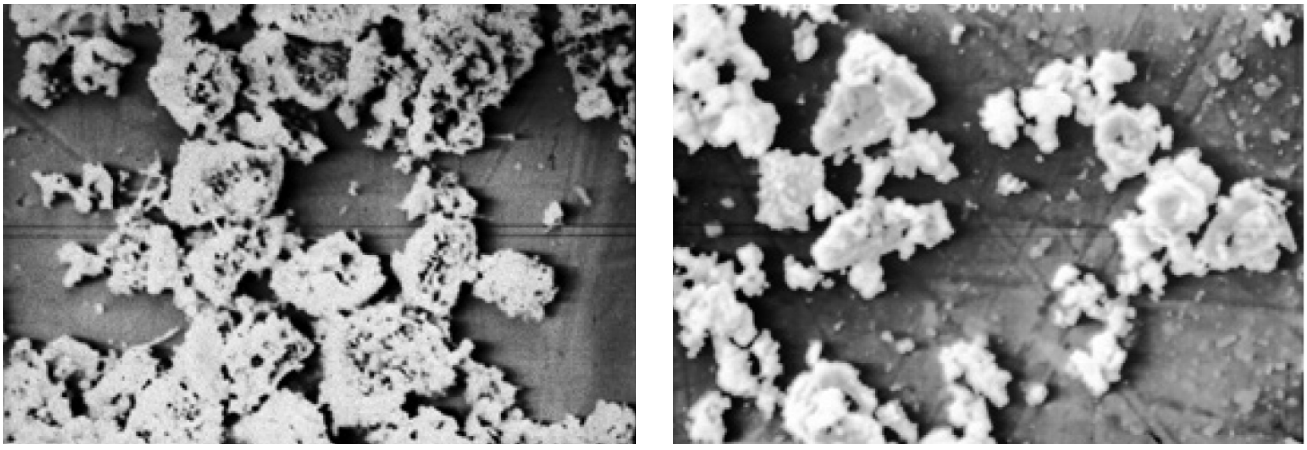
Вихідний порошок представлений агрегатами ізометричної форми – діапазон розмірів 0,5-20 мкм (рис. 2а). У ньому міститься три різновиди структурних елементів: об'ємні безпористі розміром 10-20 мкм і більш, суцільно з'єднані між собою плівковими утвореннями, – основна маса; пластівчасті пухкі розміром 5-7 мкм, подекуди з'єднані між собою плівковими "містками" (20% об.) і окремі частинки розміром 0,5-2 мкм поліедрічної форми (% об.). Агрегати являють собою пухкі утворення з беспористими прошарками, розташованими, в тому числі і в поверхневих шарах (рис. 3а). Такі шари збагачені киснем (рис. 4а).

Як і у вихідному порошку нітриду алюмінію, в порошках AlN після ВТО містяться три різновиди структурних елементів: окремі частки і агрегати частинок двох видів –

Таблиця 2

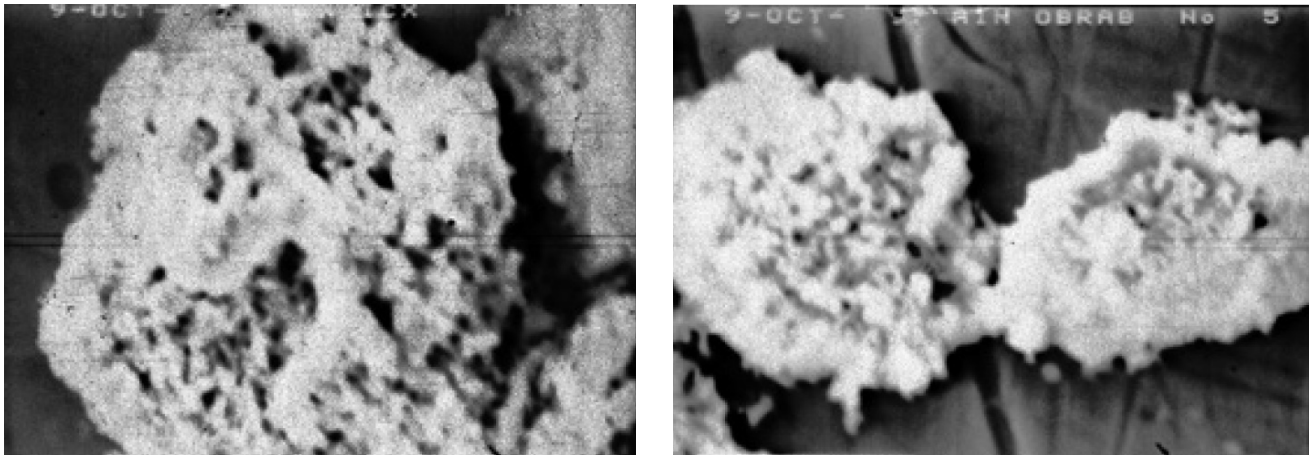
Зміна хімічного складу порошків нітриду алюмінію та нітриду кремнію в результаті ВТО при температурі 1323 К протягом 30 хвилин.

Порошки	Хімічний склад порошків % (мас.)								
	Al	Si	N	O	C	S	Fe	Al віл.	Si віл.
AlN вих.	63,5	–	31,9	1,9	0,7	0,3	0,3	0,2	0,12
AlN після ВТО				0,3	0,2	0,1	0,3	0,1	0,12
Si_3N_4 вих.	–	59,4	39,0	0,8	0,3	–	0,1	–	0,05
Si_3N_4 після ВТО		59,8	39,4	0,1	0,1	–	0,1	–	0,05



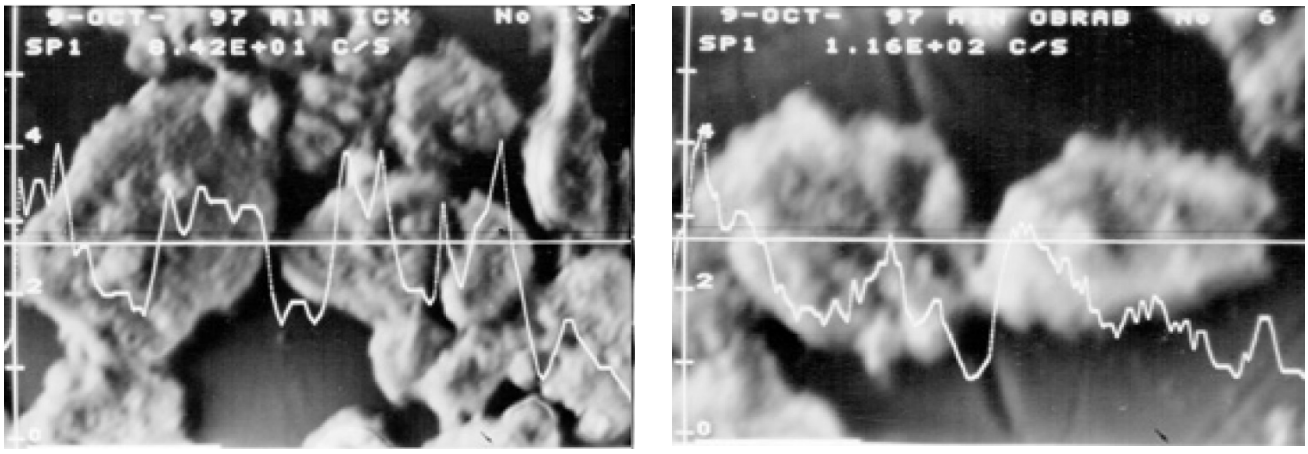
а *б*

Рисунок 2 – Агрегати частинок вихідного порошку нітриду алюмінію (а) та після ВТО при температурі 1323 К (б)



а *б*

Рисунок 3 – Субструктура агрегату частинок вихідного порошку нітриду алюмінію (а) та після ВТО (1323 К) (б)



а *б*

Рисунок 4 – Спектр розподілу кисню по перетину агрегату частинок вихідного нітриду алюмінію (а) та після ВТО (1323 К) (б)

Таблиця 3

Структурні складові порошків нітриду алюмінію до і після ВТО (D - діаметр агрегатів, V -% в об'ємі)

Порошок нітриду алюмінію	Температура обробки, К	Структурні складові порошку AlN					
		Агрегати				Окремі частки	
		Безпористі		Пухкі			
		D, мкм	V, об%	D, мкм	V, об%	D, мкм	V, об%
Вихідний	–	10–20	73	2–10	20	0,5–2	7
Після ВТО	1173	10–20	66	2–10	22	0,5–2	12
	1223	10–20	49	2–10	20	0,5–2	31
	1273	10–20	14	2–10	13	0,5–2	73
	1323	10–20	0	2–10	10	0,5–2	90
	1373	10–20	0	2–10	7	0,5–2	93

об'ємні безпористі і пластівчасті пухкі. Об'ємна частка цих елементів структури та їх кількісне співвідношення змінюються при ВТО (табл. 3). Це здійснюється за рахунок розвитку при обробці такій послідовності перетворень: розпад агрегатів на пухкі агломерати, подальше розпушування агломератів, аж до появи монокристалічних частинок або їх груп з точковими контактами між окремими частинками.

Схожі явища спостерігаються і з порошками Si3N4. Після ВТО (1173 К) порошків діапазон розмірів агрегатів такий же, як і у вихідному порошку, оскількі дисперсність нітриду кремнію набагато вище. Однак, проходить деяке розрихлення агрегатів з виділенням в них фрагментів з більш щільною упаковкою часток. Між фрагментами виникають рихлі прошарки, що утворені частками з крапковими контактами між ними. Діапазон розмірів фрагментів складає 1-5 мкм. Із збільшенням температури ВТО відбувається подальше руйнування агрегатів на більш дрібні високощільні фрагменти з рихлими проміжними прошарками. В таких фрагментах з'являються перешийки між частками. Агрегати складаються переважно із об'ємних безпористих гранул розміром 0,5-1,0 мкм. Характерним є те, що частки, розміщені в поверхневому шарі гранул, мають правильну огранку. В гранулах між частками мають місце фізичні контакти. Такі ж контакти існують між анізометричними зернами і дрібними агрегатами часток.

З наведених даних випливає: 1) збільшення температури ВТО сприяє розпушуванню агрегатів частинок і збагаченню порошку дисперсними монокристалічними частками; 2) із зростанням температури ВТО відносний вміст кисню в порошку зменшується; 3) диспергування агрегатів частинок нітриду алюмінію при обробці і зменшення вмісту кисню свідчать про те, що ці процеси взаємопов'язані. Це обумовлено тим, що кисень знаходиться в порошку нітриду алюмінію в адсорбованому стані. Десорбція кисню при водневотермічної обробці сприяє розпушуванню агрегатів частинок.

Ущільнення порошків нітриду алюмінію та нітриду кремнію досліджувались при гарячому пресуванні та при спіканні відповідно. Попередньо для порошку нітриду алюмінію був отриманий час витримки зразків (вихідних і після ВТО) при гарячому пресуванні, вище якого щільність не збільшувалась.

На рис. 5 наведено кінетичні криві ущільнення порошків нітриду алюмінію в процесі гарячого пресування часу витримки 7 хвилин для вихідного і 5 хвилин для порошку після ВТО.

Наведені дані свідчать про істотний вплив ВТО на кінетику їх ущільнення в процесі гарячого пресування – без-

пористі зразки можливо отримати при температурі на 200 К менше, ніж при використанні вихідних порошків.

На рисунку 6 показано криві ущільнення вихідних і оброблених порошків нітриду кремнію.

Показано, що процес ущільнення Si3N4 найбільш інтенсивно проходить при тиску до 350 МПа. При подальшому збільшенні тиску щільність пресовок змінюється мало. Щільність пресовок з порошку нітриду кремнію, який був підданий ВТО, нижча, ніж щільність пресовок з вихідного порошку. Це пояснюється присутністю в порошку Si3N4, що був підданий ВТО, високощільних гранул, які не руйнуються в процесі пресування.

Пресовки з порошку, що був підданий ВТО, ущільнюються при спіканні краще, ніж пресовки з вихідного порошку. Однак, усадка пресовок порошку, що був підданий ВТО, збільшується лише приблизно в 2 рази в порівнянні з вихідним порошком.

Результати ущільнення пресовок при спіканні наведені на рисунку 7.

За оптимальними технологічними режимами були виготовлені зразки нітриду алюмінію та нітриду кремнію з вихідних порошків та після ВТО. На отриманих зразках були досліджені механічні властивості. Дані наведені в табл. 4.

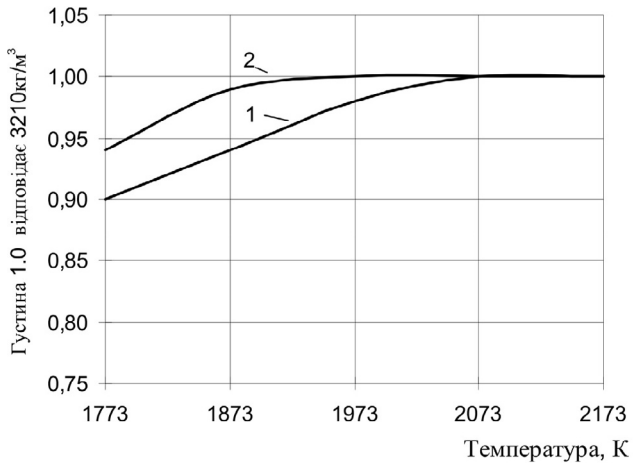
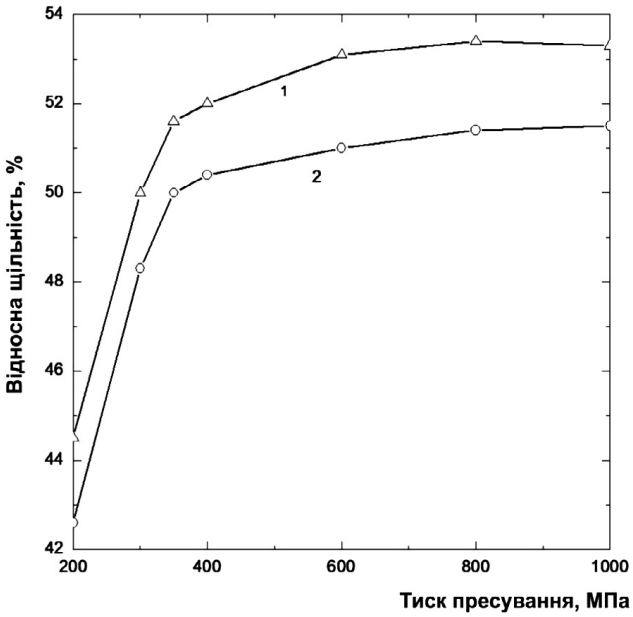


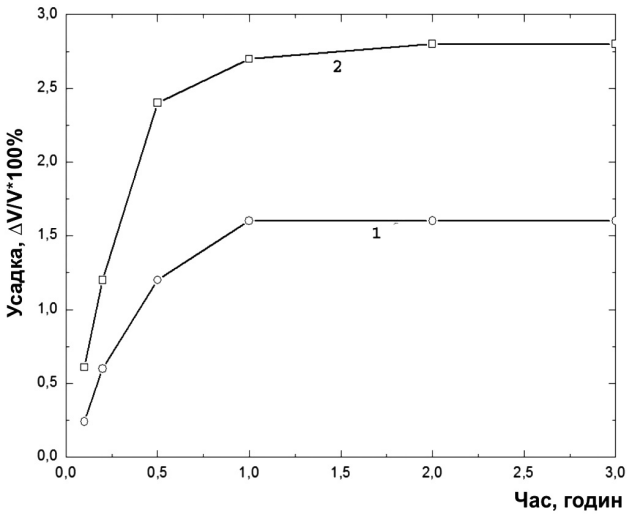
Рисунок 5 – Порівняльні кінетичні криві ущільнення порошків нітриду алюмінію в процесі гарячого пресування при оптимальному часу витримки для кожного порошку

Висновки

1. Досліджено вплив ВТО на хімічний склад порошків нітриду алюмінію та кремнію при температурі 1173-1373 К і часу витримки 10-60 хвилин при кожній температурі. Експериментально показано зменшення вмісту домішкових елементів (кисню, вуглецю, сірки) в порошках після ВТО.



1- вихідний порошок Si3N4
2- порошок Si3N4 після ВТО
Рисунок 6 – Відносна щільність пресовок нітриду кремнію



1- пресовка з вихідного порошку
2- пресовка з порошку після ВТО
Рисунок 7 – Об'ємна усадка пресовок нітриду кремнію при спіканні

Таблиця 4

Порівняльні властивості зразків нітриду алюмінію та кремнію, отриманих з вихідних та оброблених порошків.

Властивість	AlN		Si_3N_4	
	Вихідний	Після ВТО	Вихідний	Після ВТО
Твердість, ГПа	13,00	15,60	15,80	19,65
Тріщиностійкість, МПа/м^2	5,40	6,09	6,24	7,35
Межа міцності при стисненні, МПа	420	630	1800	2200
Межа міцності при згині, МПа	195	295	320	450

2. Показано, що ВТО призводить до зменшення дефектності та мікродеформації частинок, розпушуванню агрегатів і збагаченню порошків дисперсними монокристалічними частками за рахунок десорбції кисню з пор агрегатів.

3. Досліджено вплив ВТО на кінетику ущільнення порошків у процесі гарячого пресування при температурі 1773-2173 К. Показано, що ВТО активує процес ущільнення порошків нітридів і дає можливість отримати зразки з більш високими значеннями щільності.

4. Показано, що ВТО істотно впливає на механічні характеристики (твердість, тріщиностійкість, межі міцності при стисненні та згині) спечених виробів.

ЛІТЕРАТУРА

1. Г.Г. Гнесин Бескислородные керамические материалы. – Киев: Техника, 1987. –152 с.,

2. Неорганическое материаловедение под ред. Г. Г. Гнесина, В.В. Скорохода Т. 2 кн. 1 –Киев: Наукова думка, 2008. стр. 795-799

3. Purification of aluminium nitride powder //PAJ, Пат. Япония № IP-05-310408 Опубл. 22.11.1993

4. Purification of aluminum nitride powder/Яп. патент Publication No. JP 02-26813 Inventors Tachika Masahiko A published on 29-Jan-1990

5. Carbothermal Synthesis of Aluminum Nitride Using Sucrose. Y. BAIK, K. SHANKER, J. R. MCDERMID, R. A. L. DREW, Montreal, Canada, 1991.

6. Purification of aluminium nitride powder / Kikuchi Takahika, Tsugita Koji. Пат. Япония IP-05310406, Заявл. 25.04.1991, Опубл. 22.11.1993.

7. In situ kinetic investigations during aluminium nitride purification and crustal growth process by capillary coupled mass spectrometry/ C/ Guduschev, E. Moukhina, J. Wollweber et al. // Thermochim acta. –2011. –526, N 1-2. P. 213-221.

8. Microwave sintering of AlN powder synthesized by a SHS method / Cheng-Yu Hsien, Chun-Nan Lin, Shyan-Lung Chung et al. //J. Eur. Ceram. Soc. –2007. –27. –P.343-350

9. Material purification by treatment with hydrogen-based plasma. Пат. США 7611686. Заявл. 17.05.2006, Опубл. 03.11.2009

10. Пат. JP07025603 Япония, МКИ C01B21/068. Purification of silicon nitride powder / Konya Yoshiharu, Fujii Hidenoro, Fukuhira Masanoru, Shin Etsu Chem. Co.,Ltd.; заявл. 12.07.93, опубл. 27.01.95.

11. Пат. JP 60-122708 Япония, МКИ C01B21/068 Manufacture of silicon nitride powder / Shimodaira Hiroshu, Denki Kadaku Koguo K K.; заявл. 7.12.983, опубл. 01.07.1985.

12. Review of the synthesis methods for AlN / F. Jean-Marie Haussone // Mater. And Manufacturing Processes. –1995. –10. N 4. – P. 717-755.

Purification of carbothermally produced aluminium nitride / D.A. Dunn, J.A. Hughes, J.A. 13. Broka, M.S. Paquette Пат. 5100846 США , Опубл. 31.03.1992

14. Purification of aluminium nitride powder / Kikuchi Takahika Пат. Япония IP-05310407, Заявл. 15.05.1991, Опубл. 22.11.1993.

15. Large scale production of fine non-oxide ceramic powders/ F. K. Dijen, R. Metselaar, C. A. V. Sisrens // Sprechsaal. – 1984. – 117, №7. – P. 627-629.

16. Material purification by treatment with hydrogen-based plasma. Пат. США 7611686. Заявл. 17.05.2006, Опубл. 03.11.2009

НАУКОВІ ОСНОВИ РЕАКЦІЙ ВЗАЄМОДІЇ ВОДНЮ З ІНТЕРМЕТАЛІДАМИ НА ОСНОВІ ТИТАНУ, І СИНТЕЗ НЕРУЙНІВНИХ ГІДРИДНИХ КОМПОЗИТІВ

Ряд інтерметалідів систем на основі титану володіють корисними фізико-хімічними властивостями і знаходять практичне застосування. Актуальними сьогодні є дослідження, які спрямовані на синтез функціональних композиційних порошків і неруйнівних композитів на основі гідриду титану з новими корисними властивостями, а також на отримання окремих проміжних інтерметалідів з новими властивостями і в новому макро- і мікро- (або нано) структурному стані, що потребує практика. Для отримання таких матеріалів необхідно провести водневу обробку сплавів на основі титану в заданих термобаричних умовах.

Взаємодія інтерметалічних сполук з воднем відбувається двома шляхами: за реакцією прямого гідрування з утворенням гідриду інтерметаліду (без зміни структурного типу матриці) або за реакцією деструктивного гідрування (ДГ), яка полягає у селективному гідруванні металу зі складу інтерметаліду та утворенні негідридотвірних фаз. Процес рекомбінації продуктів деструктивного гідрування (ПДГ) є зворотним до реакції гідрування і полягає у взаємодії гідриду металу з негідридотвірною фазою з утворенням інтерметаліду з високим вмістом гідридотвірного металу та виділенням водню.

На даних момент проведено багато досліджень стосовно взаємодії титанових інтерметалідів з воднем, однак вони не повні і не об'єднані в єдині наукові основи. Так, на сьогодні не розроблено термодинамічних принципів визначення термобаричних умов реалізації деструктивного гідрування і рекомбінації інтерметалідів, не встановлено структурних механізмів цих реакцій, не досліджено впливу кінетичних чинників на перебіг деструктивного гідрування. Крім того, процеси рекомбінації ПДГ також недостатньо досліджені. Це перешкоджає розробці наукових основ процесу деструктивне гідрування – рекомбінація гідридотвірних інтерметалідів і сплавів, нового покоління неруйнівних акумуляторів водню з покращеними сорбційними характеристиками і нової водневої технології обробки матеріалів з метою модифікації їх структури і покращення експлуатаційних властивостей.

Конкурентним способом водневої обробки інтерметалідів є процес гідрування – диспропорціонування – дегідрування – рекомбінація (ГДДР). Однак залучення його до синтезу неруйнівних композиційних акумуляторів водню не дає позитивного результату через руйнування матеріалу у процесі прямого гідрування до максимальної воднеємності. Це обумовлює застосування процесу ГДДР лише для синтезу композиційних порошків. Крім того, рівноважні тиски водню при синтезі гідридів інтерметалідів вищі за такі для гідридів металів. Тому деструктивне гідрування інтерметалідів відбувається за нижчих тисків водню у порівнянні з процесом пряме гідрування – диспропорціонування. Так, ГДДР титанвмісних інтерметалідів вимагає тисків водню порядку 100,0 МПа, що значно ускладнює конструкцію технологічного обладнання і знижує економічну ефективність цього способу водневої обробки титанвмісних матеріалів.

Метою даної роботи була розробка наукових основ деструктивного гідрування-рекомбінації інтерметалічних сполук та сплавів, що містять гідридотвірний метал. Для досягнення мети було вирішено наступні завдання: визначення баротермічних умов деструктивного гідрування інтерметалідів і сплавів на основі титану; встановлення послідовності фазових і структурних перетворень в інтерметалідах і сплавах під час ДГ; дослідження кінетичних закономірностей ДГ і обмеження пасивуючого впливу процесів окиснення на поверхні і сплавів; встановлення механізму рекомбінації ПДГ і стабілізації тонкої структури композитів.

Термодинамічна оцінка можливих реакцій гідрування

З метою термодинамічного обгрунтування шляху реакції взаємодії інтерметалідів на основі титану з воднем розраховано Енергії Гіббса для реакцій прямого, деструктивного гідрувань та розкладання гідридів у діапазоні температур 298–973 К (табл. 1). Значення термодинамічних параметрів залучено з [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8]. Як видно, енергії Гіббса реакцій деструктивного гідрування Ti_2Cu (р-ція 2), TiCu (р-ція 5) і Ti_2Ni (р-ції 9, 10) та розкладання гідридів інтерметалідів $Ti_2CuH_{2,7}$ (р-ція 3), TiCuH (р-ція 6) і Ti_2NiH (р-ція 8) є від'ємними за температур 293 – 973 К, а енергії Гіббса реакцій утворення гідридів інтерметалідів $Ti_2CuH2,7$ (р-ція 1), TiCuH (р-ція 4) і Ti_2NiH (р-ція 7) є від'ємними відповідно за температур нижче 449, 457 і 459 К. При цьому деструктивне гідрування Ti_2Cu, TiCu і Ti2Ni є термодинамічно пріоритетним процесом. Крім того, на прикладі реакції 10 видно, що проміжні реакції деструктивного гідрування також можливі і в певних умовах будуть конкурувати з прямою реакцією. Такий же результат показав аналіз реакцій взаємодії інтерметалідів системи Ti – Al з воднем проведений в роботах [9,10].

Аналогічну термодинамічну оцінку типів реакцій взаємодії Ti_3Cu_4, Ti_2Cu_3 з воднем не проведено через відсутність у літературі необхідних термодинамічних даних.

Фазові перетворення в процесі ДГ

На рис. 1 представлена послідовність фазових перетворень в інтерметаліді Ti_2Cu в процесі його ДГ за 773 К під тиском водню 1,0 МПа. Як видно, продуктами взаємодії Ti_2Cu з воднем протягом 30 хвилин є розчин водню в β-титані, кубічний TiH_2, інтерметалід TiCu та металева мідь. За 4 години реакція деструктивного гідрування Ti_2Cu пройшла до кінця з утворенням гідрида титану і міді. Аналіз інтенсивності і форм основних піків Брегга для зразків з різним часом наводнювання показує, що зі збільшенням тривалості ДГ до 94 годин відбувається упорядкування структури продуктів реакції.

На рис. 2 наведено послідовність фазових перетворень TiCu у процесі гідрування. Через 15 хвилин взаємодії TiCu з воднем зареєстровано розчин водню в TiCu (TiCu-H), γ-гідрид титану ($TiH_{1,9}$) та проміжний інтерметалід $TiCu_4$. Подальше наводнювання протягом 30 хв. і більше призвело до утворення металевої міді і додаткової кількості гідриду титану. Послідовне утворення при взаємодії TiCu з воднем саме розчину TiCu-H, а не гідриду $TiCuH_{1,19}$ (як у випадку реакцій утворення і розкладання гідриду $TiCuH_{1,19}$), гідриду титану і міді вказує на те, що взаємодія TiCu з воднем при температурі 773 К відбувається за реакцією деструктивного гідрування. Фазовий механізм дест-

Таблиця 1.

Енергії Гіббса для реакцій прямого та деструктивного гідрування інтерметалідів Ti_2Cu, TiCu, Ti_2Ni

№ п/п	Реакції	-ΔG, кДж/моль за Т, К			
		298	473	773	973
1	$Ti_2Cu + 1{,}35H_2 \rightarrow Ti_2CuH_{2,7}$	42,1	–6,8	–90,6	–146,5
2	$Ti_2Cu + 2H_2 \rightarrow 2TiH_2 + Cu$	131,0	100,4	48,1	13,2
3	$Ti_2CuH_{2,7} + 0{,}65H_2 \rightarrow 2TiH_2 + Cu$	66,5	71,8	80,7	86,7
4	$TiCu + 0.5H_2 \rightarrow TiCuH$	42,7	22,9	–11,1	–33,7
5	$TiCu + H_2 \rightarrow TiH_2 + Cu$	73,1	55,0	24,1	3,5
6	$TiCuH + 0{,}5H_2 \rightarrow TiH_2 + Cu$	25,4	33,3	46,9	55,9
7	$Ti_2Ni + 1/2H_2 \rightarrow Ti_2NiH$	53,0	–4,6	–103,3	–169,1
8	$Ti_2NiH + 7/6H_2 \rightarrow 5/3TiH_{1,9} + 1/3TiNi_3$	91,7	–	–	–
9	$Ti_2Ni + 5/3H_2 \rightarrow 5/3TiH_{1,9} + 1/3TiNi_3$	144,7	109,5	49,0	8,7
10	$Ti_2Ni + H_2 \rightarrow 1/2TiH_2 + 1/10TiNi$	94,7	73,5	37,2	13,1

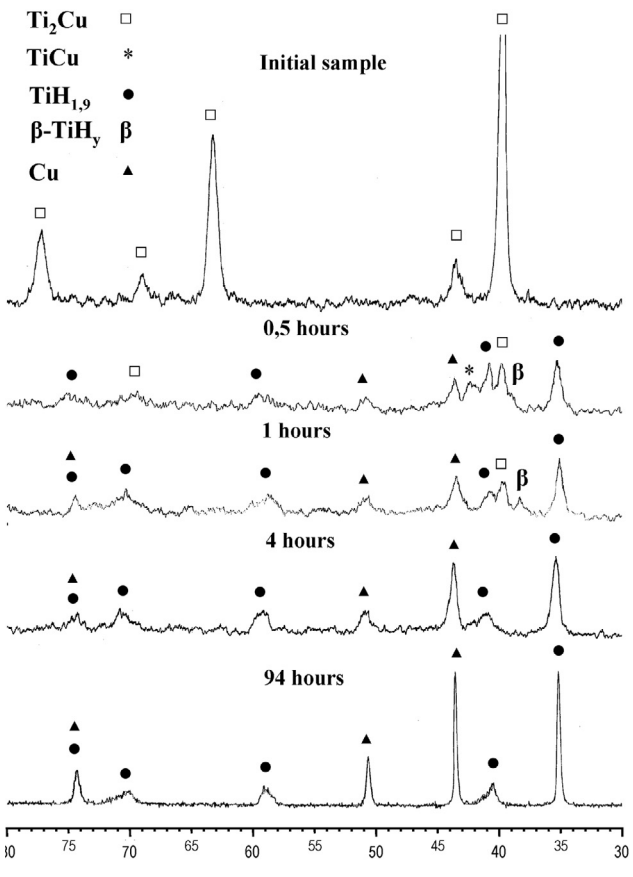


Рис. 1. Фазові перетворення в процесах деструктивного гідрування Ti2Cu за температури 773 К під тиском водню 1,0 МПа

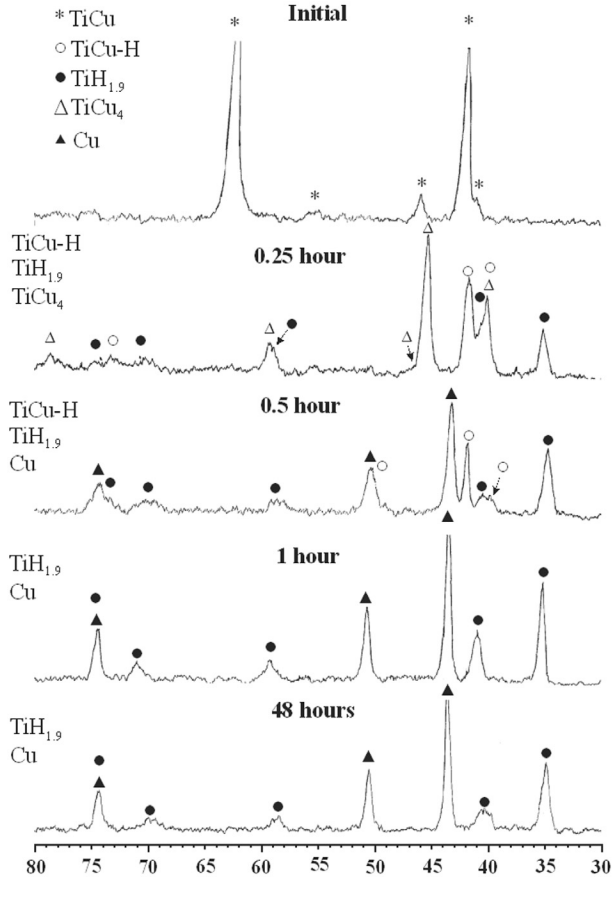


Рис. 2. Фазові перетворення в процесах деструктивного гідрування TiCu за температури 773 К під тиском водню 1,0 МПа

руктивного гідрування TiCu полягає в утворенні твердого розчину водню в TiCu з подальшим селективним гідруванням титану до гідриду кубічної структури $TiH_{1,92}$ та послідовним утворенням збідненого на титан інтерметаліду і металевої міді відповідно до діаграми стану Ti-Cu.

На рис. 3 зображено дифрактограми продуктів взаємодії Ti_2Ni з воднем за температури 773 К під тиском водню 1,0 МПа. Після 2,5 годин взаємодії зареєстровано зменшення інтенсивності піків Брегга, що обумовлено з розупорядкуванням структури частини вихідного інтерметаліду. Після 4 годин гідрування зареєстровано аморфний інтерметалід $TiNi_3$ та γ-гідрид титану гцк-структури з параметром а = 4,43 Е. Після 24 годин витримування зразку у водні одержано кінцеві закристалізовані продукти ДГ: $TiNi_3$ та гідрид титану.

Таким чином, деструктивне гідрування Ti_2Ni за температури 773 К відбувається шляхом розупорядкування вихідної структури інтерметаліду та послідовному утворенні аморфних і кристалічних фаз гідриду титану та збагачених на нікель інтерметалідів TiNi, $TiNi_3$ згідно з діаграмою стану Ti – Ni.

На рис. 4 показано послідовність фазових перетворень сплаву α_2-Ti_3Al у процесі його деструктивного гідрування за температури 973 К. Після 1 години деструктивного гідрування зареєстровано розчини водню в α- титані і Ti_3Al, про що свідчить збільшення параметрів гратки.

Після 4 годин ДГ реєструються додатково розчин водню в β-титані, гідрид титану $TiH_{1,9}$ з ГЦК граткою та інтерметаліди TiAl і $TiAl_2$. Після 52 годин деструктивного гідрування у складі композиційного матеріалу вихідний сплав Ti_3Al не виявлено, присутні розчини водню в в- титані, гідриди титану та інтерметалічні фази TiAl, $TiAl_2$, $TiAl_3$.

На основі отриманих даних про фазові перетворення під час взаємодії водню з інтерметалідами систем Ti – Ni, Ti – Cu, Ti – Al, Ti – Co, було запропоновано наступний механізм деструктивного гідрування:

- Утворення твердого розчину водню у вихідному інтерметалідів.
- Розчинення зерен вихідного інтерметаліду з одночасним виділенням гідриду титану або твердого розчину водню в β-титані в залежності від тиску водню та температури.
- Утворення проміжних інтерметалідів згідно відповідних діаграм стану.
- Гідрування проміжних інтерметалідів з утворенням кінцевих продуктів: гідриду титану та негідридотвірних фаз.

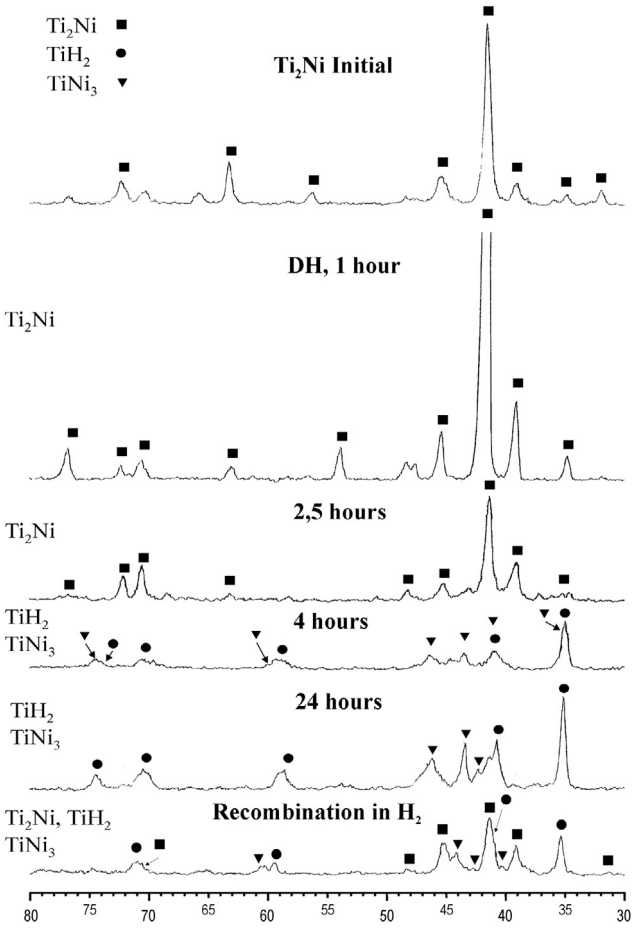


Рис. 3. Фазові перетворення в процесах деструктивного гідрування Ti2Ni за температури 773 К під тиском водню 1,0 МПа

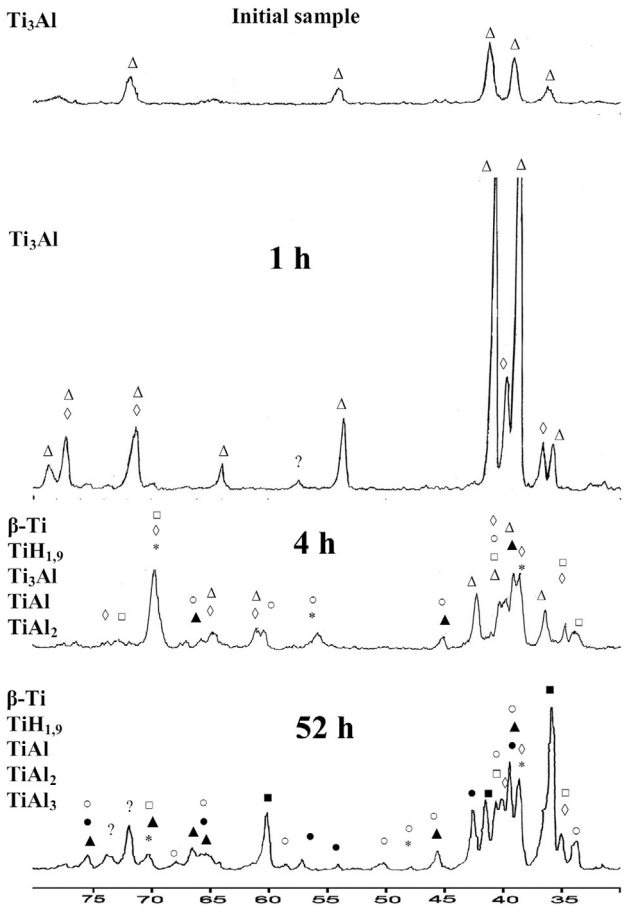


Рис. 4. Фазові перетворення в процесах деструктивного гідрування Ti3Al за температури 973 К під тиском водню 1,0 МПа

Швидкість деструктивного гідрування

На рис. 5 наведено залежність воднеємності від часу гідрування пластини Ti_2Cu за температур 373, 473, 573 та 773 К. Як видно, за 240 хвилин наводнювання Ti_2Cu за температур 373, 473, 573 і 773 К досягнуто воднеємності відповідно 37, 325, 420 і 464 мл/г титану, тобто загалом швидкість ДГ зростає з температурою. Однак, У ділянці воднеємностей від 30 до 380 мл/$г_{Ti}$, швидкість ДГ при 773 К нижча, ніж при 573 К.

Рівне, майже без нахилу, плато на кривій, одержаній за температури 473 К і тиску водню 1,0 МПа, свідчить про те, що за цих умов досягається максимальна воднеємність 325 мл/$г_{Ti}$. (рис. 5). Це корелює з даними РФА, згідно з якими в зразку присутній β-гідрид титану, котрий має меншу воднеємність в порівняні з δ-фазою, що в результаті призводить до зменшення максимально можливої воднеємності за даних умов.

Досягнуті значення воднеємностей в результаті гідрування Ti_2Cu за температур 573 та 773 К під тиском водню 1,0 МПа протягом 240 хв. добре узгоджуються фазовим складом, і свідчать про завершення реакції деструктивного гідрування.

На рис. 6 наведено графіки залежність воднеємності від часу гідрування інтерметаліду Ti_2Cu (573 К, 1,0 МПа) у стані насипаного порошку та пресованих порошку і злитку. Воднеємності досягнуті за 100 хв гідрування становлять 377, 395 та 410 мл/$г_{Ti}$ відповідно для порошку, пресовки зі злитку та пресовки з порошку. Вищі значення досягнутих пресовками воднеємностей в порівнянні з насипаним порошком вказують на те, що в пресовках менша частка окисленої поверхні. Як видно з рисунку, швидкості гідрування всіх зразків близькі, однак пресований злиток Ti_2Cu гідрується швидше.

Очевидно, що пресування сприяло інтенсифікації гідрування інтерметаліду. Під час пресування порошку Ti_2Cu мало місце розтріскування його частинок та утворення ювенільних поверхонь тріщин, які закриті для окиснення. В той же час ці тріщини є відкритими для невеликих молекул водню, а ювенільні поверхні тріщин забезпечують його дисоціацію та гідрування сплаву. Крім того, у закритих інтерметалідних тріщинах можлива реалізація автокаталізу через механізм spill over, коли утворений на одній з поверхонь тріщини атом водню взаємодіє з протилежною поверхнею тріщини. Найкращі кінетичні характеристики продемонстрував пресований злиток, який мав найменшу питому частку окисленої поверхні. Цей висновок має важливе значення з точки зору практичного впровадження процесу деструктивного гідрування і не є очевидним.

З метою дослідження впливу тиску водню на процес деструктивного гідрування було проведено кінетичні дослідження на пластинах Ti_2Cu за температури 573 К під тиском водню 0,5; 1,0 та 2,0 МПа (рис. 7). З рис. 7 видно, що збільшення тиску водню призводить до збільшення кута нахилу ділянки максимального поглинання водню до осі часу, тобто до підвищення швидкості деструктивного гідрування Ti_2Cu в цілому. Така залежність дає загальне уявлення про вплив фактору тиску водню на кінетику процесу ДГ.

Порівняння кінетики деструктивного гідрування різних інтерметалідів системи Ti – Cu показало, що зі збільшенням вмісту титану в інтерметалідів швидкість деструктивного гідрування підвищується (рис. 8).

Таким чином кінетичними дослідженнями встановлено, що швидкість деструктивного гідрування інтерметалідів на основі титану прямо пропорційна вмісту тита-

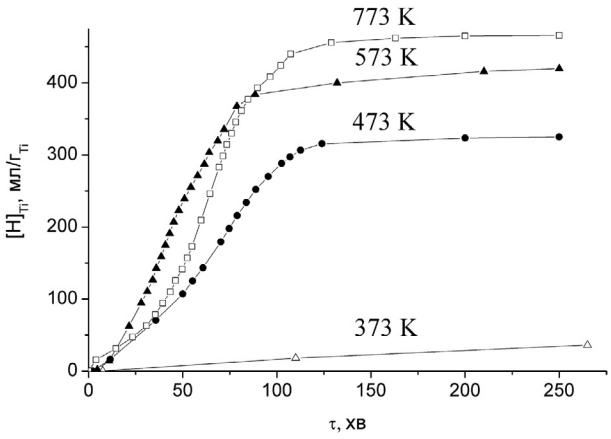


Рис. 5. Залежність воднеємності від часу деструктивного гідрування пластини інтерметаліду Ti_2Cu за різних температур.

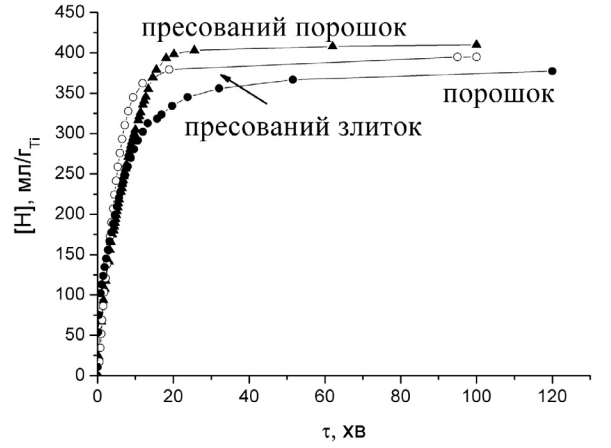


Рис. 6. Залежність воднеємності від часу деструктивного гідрування інтерметаліду Ti_2Cu за температури 573 К під тиском водню 1,0 МПа

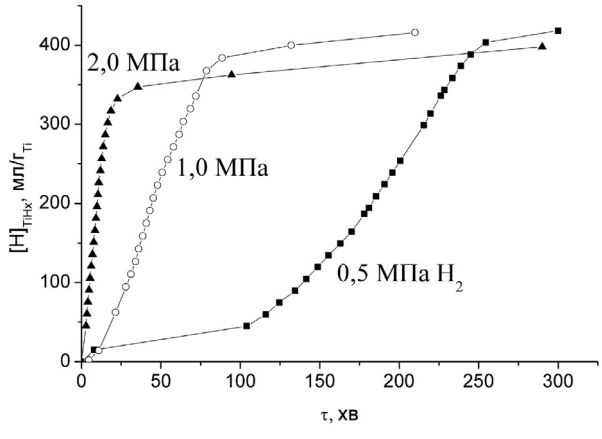


Рис. 7. Залежність воднеємності від часу деструктивного гідрування пластин інтерметаліду Ti_2Cu за температури 573 К під тисками водню 0,5, 1,0 та 2,0 МПа

ну, температурі, квадрату тиску водню та питомій поверхні зразку. Крім того, встановлено, що пресування зразків додатково підвищує швидкість деструктивного гідрування.

Рекомбінація продуктів деструктивного гідрування інтерметалідів

Методами ізобаричної термодесорбційної спектроскопії та ретгенівської дифрактометрії досліджено механізм процесів рекомбінації ПДГ інтерметалідів систем Ti – Cu, Ti – Ni та Ti – Al, для чого проведено термодинамічну оцінку ймовірності протікання проміжних реакцій рекомбінації (шляхом розрахунку енергій Гібса) і отримано ізобари нагрівання ПДГ досліджуваних інтерметалідів при постійному тиску водню в реакторі 0,1 МПа.

Для порівняння ізобар нагрівання композитів різного складу, об'єм виділеного водню було перераховано у відносні одиниці V^* за простим співвідношенням:

$$V^* = V / V_{max}$$

де V^* – відносні одиниці; V – об'єму виділеного газу; V_{max} – об'єм виділеного газу на момент закінчення реакції рекомбінації. У випадку гідриду титану Vmax дорівнює об'єму поглиненого водню під час гідрування наважки титану.

На рис. 9 зображено ізобари нагрівання ПДГ інтерметалідів системи Ti-Cu. З рис. 9а видно, що в діапазоні температур від 382 до 574 °С ізобари співпадають для всіх зразків системи Ti-Cu. Характер ділянки кривої в діапазоні температур 382–574 °С свідчить про виділення водню з γ-гідриду титану без протікання фазових переходів. Як видно з диференціальної форми ізобар (рис. 9 б) в процесі рекомбінації ПДГ інтерметалідів системи Ti – Cu фазові перетворення відбуваються за одних і тих же температур: 580, 620, 662 та 814 °С. Очевидно, що пік на 662 °С відноситься до переходу γ-гідриду титану в твердий розчин водню в β-титані, тоді як інші піки мають відношення тільки до реакції утворення проміжних інтерметалідів системи Ti-Cu відповідно до діаграми стану. Виходячи з ізобар нагрівання ПДГ інтерметалідів $TiCu_4$ і TiCu зрозуміло, що за температури 580 °С утворюється інтерметалід $TiCu_4$, а при 620 °С – інтерметалід TiCu. Відповідно за температури 814 °С утворюється інтерметаліду Ti_2Cu.

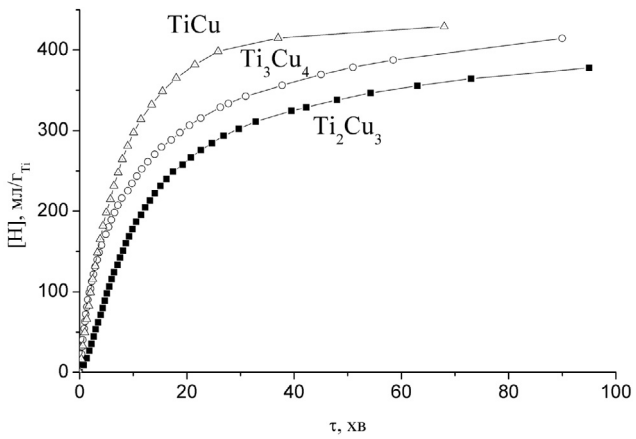
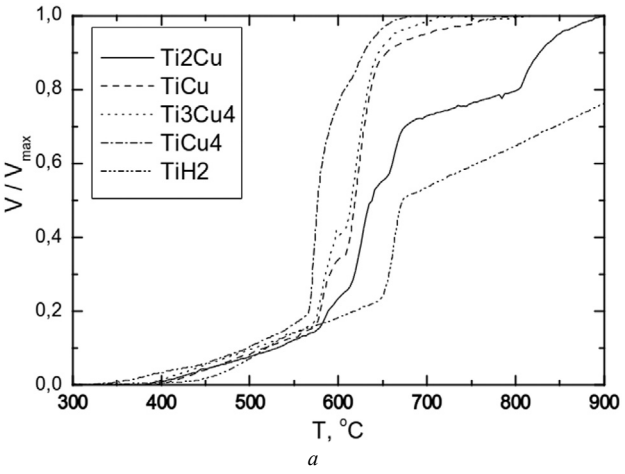


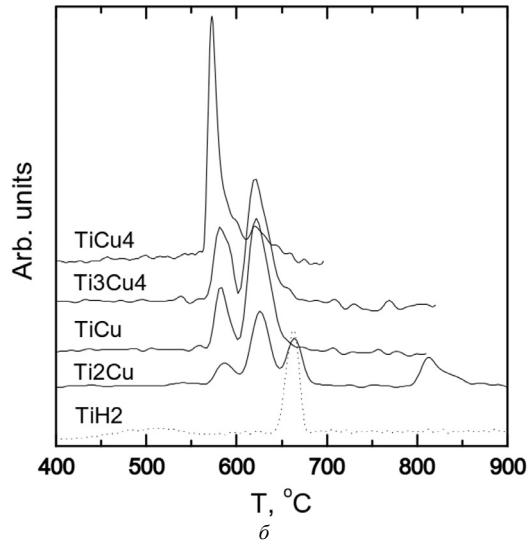
Рис. 8. Залежність воднеємності від часу деструктивного гідрування порошків інтерметалідів TiCu, Ti_3Cu_4 і Ti_2Cu_3 за температури 773 К під тисками водню 1,0 МПа

На ізобарах нагрівання ПДГ інтерметалідів $TiCu_4$ і Ti_3Cu_4 присутній пік на 620 °С, котрий вище ми віднесли до реакції утворення інтерметаліду TiCu, однак у фазовому складі зразків після рекомбінації не виявлено цього інтерметаліду. Це свідчить про те, що утворення інтерметалідів Ti_3Cu_4 і TiCu відбувається за близьких температур, але для формування TiCu потрібно щоб у вихідному зразку вміст міді був вищим ніж вміст гідриду титану. Крім того, варто звернути увагу на ширину піку утворення інтерметаліду $TiCu_4$ за температури 580 °С, котра свідчить про повільну швидкість реакції 2. Внаслідок низької швидкості цієї реакції, при досягненні температури 620 °С під час нагріванні ПДГ інтерметаліду TiCu4 ймовірно в зразку присутні фази міді, гідриду титану та інтерметаліду $TiCu_4$. Таким чином, із-за присутності гідриду титану та інтерметаліду $TiCu_4$, за температури 620 °С стає можливою реакція утворення інтерметалідів Ti_3Cu_4.

Для більш повного розуміння механізму рекомбінації ПДГ цей процес також реалізували та вивчали в не рівноважних умовах. На рис. 10 зображено дифрактограми



а



б

Рис. 9. Ізобари нагрівання продуктів деструктивного гідрування інтерметалідів Ti_2Cu, TiCu і Ti_3Cu_4 при тиску водню 1 атм: а – інтегральна форма; б – диференціальній формі

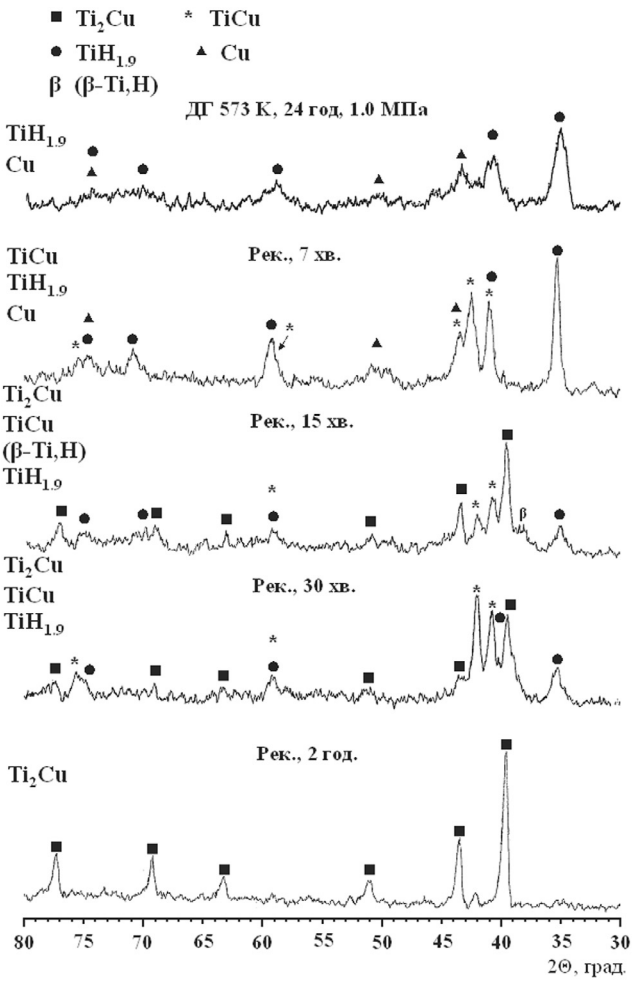


Рис. 10 Фазові перетворення у нерівноважному процесі рекомбінації продуктів деструктивного гідрування Ti_2Cu у вакуумі за температури 1073 К.

зразків після рекомбінації ПДГ інтерметаліду Ti_2Cu в нерівноважних умовах з швидким нагріванням до температури 800 °С та відпалом протягом 7, 15, 30 хв і 2 годин. Після 7 хвилин відпалу в зразку, крім вихідних фаз (гідриду титану та міді), зареєстровано інтерметалід TiCu. Через 15 хвилин рекомбінації присутність міді не виявлено, концентрація TiCu зменшується та реєструється значний вміст вихідного інтерметаліду Ti_2Cu. Крім того, у зразку присутні г-гідрид титану та твердий розчин водню в в-титані. Завершення процесу рекомбінації ПДГ інтерметаліду Ti_2Cu, про що свідчить наявність в зразку тільки фази Ti_2Cu, відбувається за 2 години. Таким чином, механізм рекомбінації ПДГ інтерметаліду Ti_2Cu в нерівноважних умовах дещо відрізняється від такого в квазірівноважних. Зокрема інтерметалід $TiCu_4$ не зареєстровано. Однак присутність проміжного інтерметаліду TiCu в нерівноважному процесі підтверджує запропонований вище механізм рівноважної рекомбінації.

Аналогічні дослідження процесів рекомбінації в рівноважних та нерівноважних умовах було проведені для продуктів деструктивного гідрування інтерметалідів систем Ti – Al, Ti – Ni. На основі отриманих результатів, нами було зроблено наступні висновки стосовно процесу рекомбінації. Процес рекомбінації продуктів деструктивного гідрування інтерметалідів на основі титану є багатостадійним і його механізм залежить від характеру інтерметаліду та умов протікання процесу рекомбінації (тиск водню в реакторі, швидкість нагрівання зразку). Інтерметаліди з високим вмістом титану утворюються від взаємодії проміжних інтерметалідів з твердим розчином водню в в-титані за температур вище розкладання гідриду титану, а інтерметаліди з низьким вмістом титану (до 50 ат. % включно) формуються в процесі взаємодії початкових реагентів або проміжних інтерметалідів з гідридом титану. В процесі рекомбінації продуктів деструктивного гідрування інтерметалідів систем Ti-Cu, Ti-Ni, Ti-Al переважно утворюються проміжні інтерметаліди з широкою областю гомогенності, тоді як стехіометричні інтерметаліди можуть сформуватись лише в специфічних умовах.

Мікроструктури композитів отриманих деструктивним гідрування

Деструктивним гідрування інтерметалідів на основі титану за температур 773 або 973 К було отримано наноструктурні композити на основі гідриду титану. На рис. 11 наведено мікроскопічні зображення композитів Cu - TiH_2, TiH_2 – TiNi – $TiNi_3$ та TiH_2 – Ti_3Al – TiAl – $TiAl_2$, отриманих деструктивним гідрування інтерметалідів TiCu, Ti_2Ni та Ti_3Al відповідно. Рентгенофазовий аналіз показав, що період гратки гідриду титану в цих композитах зменшений по відношенню до еталонного зразку чистого γ-$TiH_{1,9}$. Це свідчить про незавершеність процесу гідрування титану. Одночасна присутність в продуктах деструктивного гідрування проміжних інтерметалідів вказує на послідовність перетворення інтерметалічних фаз в залежності від кількості прогідрованого титану та незавершеність реакції і підтверджує розглянутий вище механізм деструктивного гідрування.

Як видно з рис. 11, всі композити мають матричну структуру. Матриця складається з металічної міді (у випадку ПДГ інтерметаліду TiCu) або із суміші інтерметалідів (у випадку ПДГ Ti_2Ni та Ti_3Al) які утворюють області з розмірами порядку 10 нм і більше. Включення утворені з гідриду титану і мають розміри 0,5–3 мкм (рис. 10).

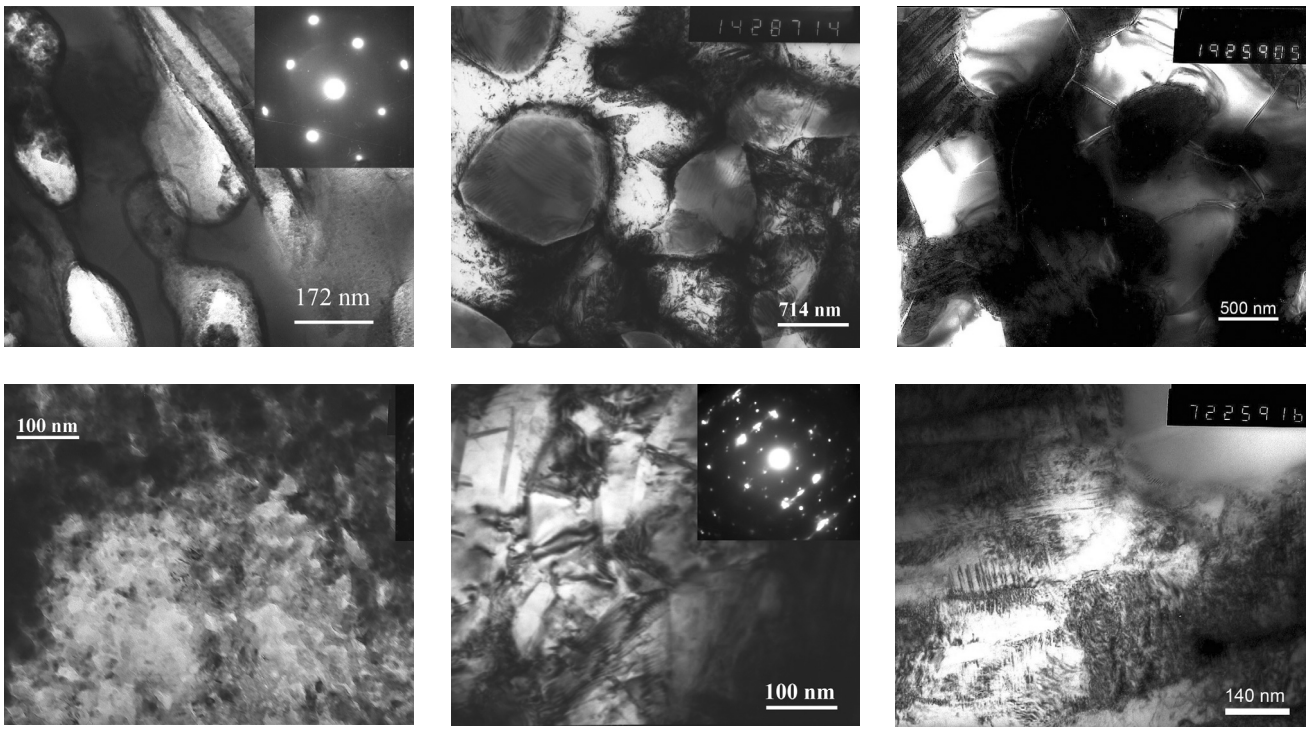
Висновки

– Розроблено наукові основи процесу деструктивного гідрування інтерметалідів на основі титану.

– Деструктивне гідрування є термодинамічно пріоритетною реакцією взаємодії інтерметалідів з воднем.

– Механізм деструктивного гідрування полягає у послідовному розчиненні водню у вихідних інтерметалідах, виділенні гідриду титану та утворенні проміжних інтерметалідів, котрі в свою чергу гідруються з утворенням гідриду титану та негідридотвірних фаз.

– Швидкість деструктивного гідрування титанових інтерметалідів прямопропорційно залежить від площі поверхні зразку, квадрату тиску водню, вмісту титану та температури. Крім того, адсорбовані на поверхні гази та інші домішки знижують швидкість гідрування, тоді як пресування зразку – підвищує.



а *б* *в*

Рис. 11 Мікроскопічні зображення композитів отриманих деструктивним гідрування інтерметалідів TiCu, Ti_2Ni, Ti_3Al: а – Cu – TiH_2; б – TiH_2 – TiNi – $TiNi_3$; в – о TiH2 – Ti_3Al – TiAl – $TiAl_2$

– Деструктивним гідрування титанових інтерметалідів отримано наноструктурні композити матричної структури з композиційною або металевою матрицею та включеннями з гідриду титану.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Murray J.L. The Cu"Ti (Copper-Titanium) system // Journal of Phase Equilibria. – 1983. – Vol. 4, Number 1. – P. 81-95.

2. Arita M. Application of the metal-hydrogen equilibration for determining thermodynamic properties in the Ti-Cu system / M. Arita, R. Kinaka, M. Someno // Metallurgical and Materials Transactions A. – 1979 – Vol. 10, Number 5. – P. 529–534.

3. Colinet C., Pasturel A., Buschow K. H. J., Enthalpies of formation of Ti-Cu intermetallic and amorphous phases // Journal of Alloys and Compounds. – 1997. – Vol. 247, Issues 1–2. – P. 15–19.

4. Термические константы веществ / [под ред. В.П.Глушко].- М.: ВИНИТИ, 1972. – Выпуск VII, ч. 1. – 1972. – 370 с.

5. Куликова Т.В., Моисеев Г.К., Ильиных Н.И., Термодинамические свойства интерметаллидов системы Ni–Ti и Ni–Zr // Известия Челябинского научного центра. – 2001. – вып. 1. – С. 41–46.

6. Термические константы веществ / [под ред. В.П.Глушко]. – М.: ВИНИТИ, 1974. – Выпуск VI, ч. 1. – 1974. – 344 с.

7. Гидридные системы: Справ. изд. / Колачев Б.А., Ильин А.А., Лавренко В.А., Левинский Ю.В. – М.: Металлургия, 1992. – 352 с.

8. Гидриды металлов / Под ред. Мюллера В., Блэкледжа Д., Либовица Дж; перевод с англ.- М.: Атомиздат, 1973. – 429 с.

9. Братаніч Т. І., Скороход В.В., Копилова Л.І. [та ін.] Деструктивне гідрування та рекомбінація сплаву б2 –Ti3Al – шлях до одержання монолітних нанокомпозитів та покриттів з покращеними властивостями.1 Механізм деструктивного гідрування Ti3Al // Порошковая металлургия. – 2010, № 7–8. – С. 145–156.

10. Братаніч Т. І., Скороход В.В., Копилова Л.І. [та ін.] Деструктивне гідрування та рекомбінація сплаву α_2-Ti_3Al – шлях до одержання монолітних нанокомпозитів та покриттів з покращеними властивостями. 2 Дослідження рекомбінації Ti_3Al та одержання детонаційних покриттів з покращеними властивостями // Порошковая металлургия. – 2010, № 9–10. – С. 132–141.

СТРУКТУРНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ В АНОДІ КЕРАМІЧНИХ ПАЛИВНИХ КОМІРОК ПІД ЧАС ЙОГО ВІДНОВЛЕННЯ ТА ОКИСНЕННЯ

Вступ

Керамічний тип паливних комірок (КПК) є найперспективнішим як з огляду на свої досягнення (КПК, розроблені Дослідницьким Центром Юліх, Німеччина, працює більше 70 тисяч годин при температурі 700 °С), так і свою порівняно високу невибагливість до палива, бо після відповідної нормалізації споживає і неочищений водень, і вуглеводні, і чадний газ, і сірководень, і аміак тощо. Притаманна цьому типові комірок досить висока робоча температура, вища за 500 °С, надає йому можливість забезпечувати найвищу ефективність перетворення хімічної енергії в електричну без використання коштовних каталітичних матеріалів.

Втім, звичайно, КПК, як і всі їхні типи, поки що є досить дорогими пристроями, які потребують не тільки здешевлення, а й вдосконалення. КПК вже увійшла в стадію своєї структурної оптимізації, тобто оптимізації будови усього пристрою, який здійснює паливно-комірчаний ефект – ефект прямого перетворення хімічної енергії в електричну і теплову, як цілісного матеріалознавчого об'єкту, який має виконувати різні завдання одночасно.

Зараз у світі перевага надається пласким КПК не тільки через вже досягнені високі показники, про які вже згадувалось, а й через простоту виготовлення і порівняну дешевизну. Для свого виготовлення вони не потребують коштовного обладнання, що особливо важливо при дослідженнях.

Керамічна паливна комірка є шаруватим макрокомпозитом, шари якого всі є різними і неповторними. Вони мають різну товщину і виконують різні завдання. До складу КПК входять: електроліт, який робиться з двоокису цирконію, стабілізованого у кубічній фазі (далі – ZrO_2^c); анод, який виготовляється з суміші порошків ZrO_2^c і NiO, та катод з перовскитної кераміки на основі оксиду лантану у суміші з ZrO_2^c, доданим, у не останню чергу, для узгодження коефіцієнтів термічного розширення з електролітом. Обидва електроди є трифазними композитами, дві фази з яких є електроліт і електронний провідник, металевий і окисно-керамічний, а третя – пора.

Хімічний склад електроліту ZrO_2^c, стабілізація його певними домішками, визначає рівень його іонної провідності [1]. Вона й обумовлює ефективність і стабільність властивостей КПК.

Відомо, що стабілізуюча кубічний стан домішка найістотніше впливає на провідність ZrO_2 електроліту. 8 – 10-мол. % стабілізуючої добавки до забезпечує діоксиду цирконію максимум іонної провідності, менший або більший вміст стабілізатора знижує іонну провідність.

Чистий двоокис цирконію, ZrO_2, має три кристалографічні стани між якими відбуваються перетворення при зміні температури. Так, зміна фаз між моноклінною і тетрагональною модифікаціями відбувається при температурі 1170 °С, а перехід з тетрагональної до кубічної фази відбувається при 2370 °С (рис. 1). Високотемпературні тетрагональна і кубічна фази можуть бути стабілізовані додаванням оксидів перехідних і рідкоземельних металів, одним з яких є оксид ітрію Y_2O_3. Так, коли концентрація ітрію є більшою за 8-мол. %, то кубічна модифікація діоксиду цирконію зберігається до кімнатної температури, але для певності, діоксид цирконію часто стабілізують більшою кількістю – 10-мол. % Y_2O_3.

Стабілізований скандієм двоокис цирконію має кращі електричні властивості, ніж двоокис цирконію з ітрієвою стабілізацією. Але висока ціна скандію робить його менш привабливим з економічної точки зору. Домішка ~2- мол. % ітрію у стабілізований скандієм двоокис цирконію стабілізує кубічну фазу електроліту і виключає фазові перетворення при термічних циклах роботи паливної комірки, забезпечуючи, таким чином, більшу кисневойонну провідність та механічну стійкість електроліту за умов тривалої роботи КПК (рис. 2).

Електропровідність є чутливою до фазових станів. Легування ітрієм і скандієм стабілізує кубічну фазу за робочих температур КПК і тим попереджає фазові перетворення. Подвійна стабілізація діоксиду цирконію 10-мол. % Sc_2O_3 і 1-мол. % CeO_2 (10Sc1CeSZ) значно покращує іонну провідність електроліту у порівнянні з традиційним 8YSZ [2, 3]. Вважається, що додавання ~1-мол. % CeO_2 покращує стабільність кубічної фази 10Sc1CeSZ в усьому необхідному для виготовлення і роботи КПК інтервалі температур 25–1400 °С. Останнім часом вивчається також і можливість стабілізації ZrO_2^c оксидом нікелю [4, 5].

Таким чином, однією з першочергових вимог до складових КПК має бути їхня структурна стабільність за умов виготовлення і роботи комірки. Виготовлення КПК включає в себе процес досить тривалого високотемпературного спікання в інтервалі температур 1100–1400 °С, під час якого проходить поєднання трьох складових у суцільну комірку. До того ж, при роботі КПК при температурі 600–800 °С у поровому просторі електродів встановлюються різні атмосфери: в анодному – відновна (водень чи чадний газ), на катодному – окисна (кисень з повітря), фізичним бар'єром між ними є щільний електроліт з

ZrO_2[c]. За цих умов під час виготовлення і роботи КПК можуть відбуватися процеси взаємної дифузії, які можуть «отруювати» електроліт, коли він збагачується хімічними елементами, які послаблюють його йонну провідність, чи посилюють електронну.

Відновна газова середа у поровому просторі аноду, а саме – водень як паливо, може сприяти дифузійним процесам між складовими КПК. Відомо, що водень посилює дифузійні процеси в металах [6]. Зазвичай, прийнято також вважати, що така дифузія погіршує іонну провідність електроліту через зменшення кисневих вакансій, а значить, в цілому, і роботи всієї КПК, а у деяких випадках веде й до його металізації, як це відбувається, наприклад, у електролітах з двоокису церію, що, як відомо, обмежує його робочу температуру.

Електронно провідна фаза аноду потерпає від перетворення її у паливі під час відновлення у перші години роботи комірки. Ni перетворюється зі стану, в якому він існує у окисі нікелю, у повністю металевий, що відбивається на морфології цієї фази, перетворенні щільного оксиду в нано-порувату металеву губку, що збільшує загальну поруватість і площу поверхні пор анодного електроду і зменшує, відповідно, його міцність. Вірогідно, варто очікувати також і зміни хімічного складу металевої фази через дифузію в неї цирконію і інших складових електролітної фази, що має вплинути на електричну провідність та каталітичні властивості Ni-фази. Якщо ж складовою палива є чадний газ – окис вуглецю, то висока каталітична активність порового простору аноду веде до відновлення вуглецю, осідання його на поверхню пор і, в решті решт, закоркуванню пор коксом.

Авторами статті вперше встановлено, що між NiO і ZrO_2 складовими поруватого аноду керамічної паливної комірки відбувається дифузія, яка істотно посилюється під час відновлення Ni у водні [7]. За результатами аналізу елементного складу окремих фаз на шліфах анодів за допомогою скануючого електронного мікроскопа та х-променевого мікроаналізатора було встановлено, що при відновлені композитів у суміші Ar-5-об. % H_2 частинки нікелевої фази складаються лише з оксиду нікелю, у той час як цирконій-керамічна фаза має в собі домішки оксиду нікелю на рівні 2-ат. %. Відновлення у чистому водні не тільки посилює дифузію в діоксид цирконію, але й призводить до зворотної дифузії, до насичення нікелевої фази цирконієм, до ~6-ат. % і скандієм, до ~1,7-ат. %. Церій у Ni фазі не був помічений. Кількість кисню ж у нікелевій фазі істотно зменшується, де його нараховується не більше 10-ат. %. Тобто, відновлення нікелю у чистому водні відбувається інтенсивніше і супроводжується взаємною між діоксидом цирконію і оксидом нікелю дифузією.

Крім того, показано, що анодні керамічні матеріали систем ScCeSZ–NiO і YSZ–NiO є чутливими до повторного окиснення у повітрі і циклічної зміни газової середи від відновного до окисного (відокс-циклування). Встановлено, що відокс-циклуванням за використаними нами температурно-часовими режимами можна оптимізувати структуру ZrO_2–Ni анодів з досягненням високої міцності та електропровідності, сформувавши в керметах 10Sc1CeSZ – Ni і 8YSZ – Ni суцільний остов з нікелевої фази. Після такого оброблення досягається підвищення міцності анодних композитів у 2 – 2,5 рази та електропровідності – у 1,5 – 2 рази порівняно з однократно відновленим у водні матеріалом. Для керметів типу 10Sc1CeSZ – Ni та 8YSZ – Ni ефект відокс-циклування залежить від температури оброблення: після відокс-циклування при 800 – 1000 °C міцність аноду суттєво знижується, а при 600 – 650 °C, навпаки, зростає. При цьому невідомо, як зміна відновного і окисного середовищ впливає на вищезгадані дифузійні процеси у нікелевій і цирконієво-керамічній фазах. Це потребує детальнішого вивчення впливу різних факторів (якісного й кількісного складу керамічних композитів; температури спікання і поруватості; складу відновно-окисного середи; температури відновлення і окиснення) на структуру і фізико-механічну поведінку матеріалу аноду КПК.

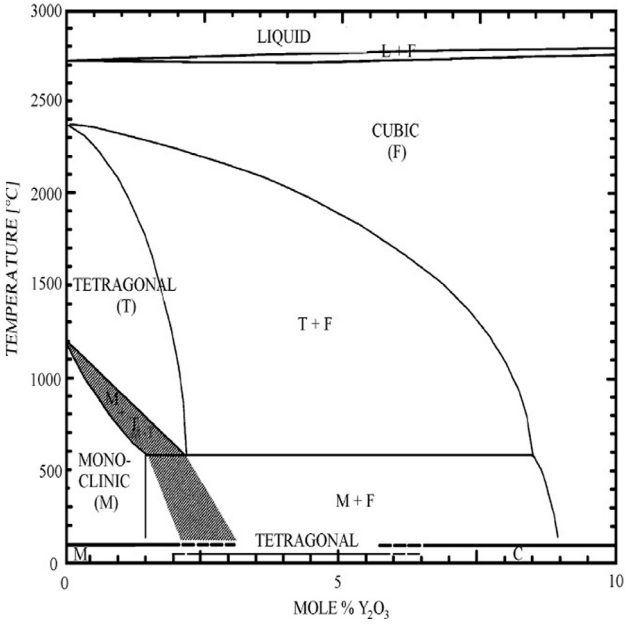


Рис. 1. Фазова діаграма ZrO_2-Y_2O_3 [2].

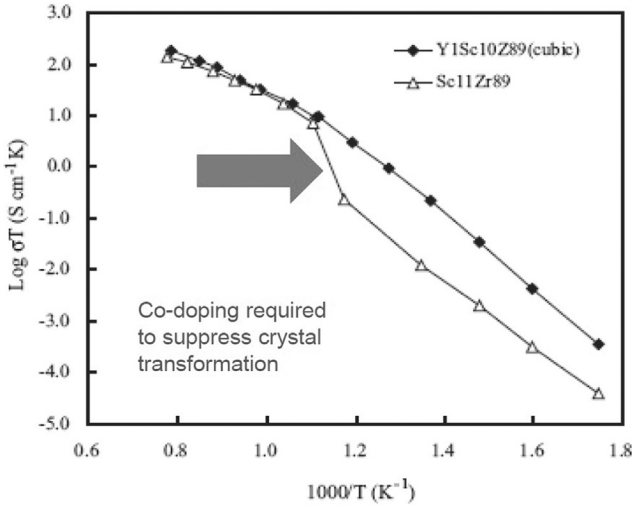


Рис. 2. Залежність провідності ZrO_2, стабілізованого ітрієм та скандієм, від температури [2].

Зважаючи на те, що робоча атмосфера аноду поки що є водневою, то потрібно враховувати явище дифузії складових аноду при оптимізації його будови. Наприклад, можна припустити, що нікель, який продифундує в діоксид цирконію, може виконувати роль додаткової стабілізуючої добавки. Тому, при розроблені порошку діоксиду цирконію для виготовлення аноду можна у подальшому зменшувати вміст його стабілізуючої добавки з урахуванням дифузійних процесів під час роботи аноду, що в цілому може позитивно відбитися на тривалій стабільності усієї паливної комірки.

Отже, дослідження процесів взаємної дифузії між твердими фазами анодного композиту, які відбиваються у мікроструктурних змінах аноду, може допомогти скорегувати у подальшому вихідний хімічний склад електроліту, урахувавши додаткову його стабілізацію складових електродів впродовж виготовлення і роботи КПК. Це, в свою чергу, покращить йонну провідність електроліту при тривалій роботі КПК і її стабільність.

Саме вивчення структурних змін, механічних і електрохімічних властивостей ZrO_2 – NiO анодних керметів після їх оброблення за різними газово-температурно-часовими режимами і встановлення відповідних закономірностей і є метою даної роботи.

Вважається, що структурні зміни в паливних комірках ведуть лише до деградації їхніх властивостей. Останнім часом, вивченню деградації КПК у світі приділяється все більше уваги (Дослідний центр Юліх, Німеччина, про що свідчить, хоча б, наприклад, оглядова глава у книзі [8], у якій деградація описується, класифікується, вимірюється і прогнозується.

Перевагою ж нашої роботи, результати якої подаються, є те, що вона націлена на використання структурних змін для корегування первинного складу комірки з наміром отримати від змін структури позитивний ефект, для чого автори вводять епатажний термін «позитивна деградація».

Матеріали та методи

Для виготовлення зразків використовували порошок ZrO_2, стабілізований 10-мол. % Sc_2O_3 і 1-мол. % CeO_2 (далі 10Sc1CeSZ), виготовлений на Вільногірському гірничометалургійному комбінаті, і порошок NiO, виготовлений на Донецькому заводі хімічних реактивів.

Були досліджені три типи зразків: з порошку 10Sc1CeSZ; з суміші порошків 10Sc1CeSZ-(40-мас. %) NiO; з порошку NiO. Виготовлялись вони за однаковою методикою: змішування-розмел у барабанному млині протягом 24 годин; висушування порошку; пресування тиском 20 МПа; спікання на повітрі при температурі 1450 °С протягом 2 год. Вміст NiO в анодних композитах вибрали виходячи з власного досвіду. Поруватість зразків вимірювали гідростатичним методом.

Фазовий склад досліджували методом х-променевої дифракції на ДРОН-3М з комп'ютерною реєстрацією даних. Вивчення проводили в інтервалі кутів 20–160 ° 2Θ в Cu Kα-випромінюванні. Крок сканування становив 0,05° 2Θ, з витримкою в кожній точці 5 сек. Репером у вимірюваннях був Si. Дифрактограми розшифровували за комп'ютерною програмою PDWin, версія 3. Розташування максимумів піків х-променевих дифрактограм визначали за програмами XRaySoft_v1.6 і EXCEL. Для зменшення похибки параметри кристалічної ґратки розраховували за програмою LATTIC-2 по значенням піків, розташованих в межах кутів $60° < 2\Theta < 160°$.

Тонку будову керамік вивчали спільно з Варшавською політехнікою на обладнанні її факультету матеріалознавства – аналітичному електронно-мікроскопічному комплексі високої дозвільної здатності з аналізуючим електронним і готуючим зразок йонним променями та 3D аналізом зображення (NB5000, Hitachi High Technologies Corporation, Японія).

Відновлення зразків анодів 10Sc1CeSZ – NiO і зразків з NiO здійснювали витримкою їх у водні (або суміші 5-об.% H_2 – Ar) протягом 4 год при температурі 600 °С на спеціально розробленому обладнанні Фізико-механічного інституту ім. Г.В. Карпенка НАН України. Відновно-окисне оброблення проводили таким чином: після відновлення у водні, водень з камери печі заміщували аргоном і заповнювали її повітрям, в якому зразки витримували протягом також 4 годин за тої ж температури. Потім, кисень з камери знов заміщували аргоном і заповнювали її воднем. Таку процедуру обробки аноду вважали за один відокс-цикл. Зразки NiO проходили обробку за п'ятьма такими циклами.

Зразки, виготовлені з NiO, у вихідному стані, після відновлення у водні і суміші 5-об. % H_2-Ar, а також після п'яти циклів відокс випробували на міцність при двовісному вигині за схемою навантаження «кільце на кільце» [9–10]. Після п'яти циклів відокс композитні зразки випробовували також і на електричний опір і міцність при двовісному вигині таю ж схемою.

Результати і їх обговорення

Вплив умов відновлення NIO на властивості його кераміки

Анодний кермет Ni – ZrO_2 робиться у два етапи. На першому етапі утворюється поруватий композит NiO – ZrO_2 спіканням суміші порошків NiO і ZrO_2. Другим етапом є перетворення цього оксидного композиту в потрібний кермет відновленням Ni вже готової комірки у водні чи безпосередньо у паливному газі. Перетворення йде із зменшенням об'єму «нікелевої» фази і відповідним збільшенням поруватості анодного композиту і зменшенням його механічної міцності як через збільшення загальної поруватості так і погіршення міцності контактів між обома фазами. Міцність і електронна провідність анодного композиту може зменшитися настільки, що робить неможливим його використання як анодного електроду паливної комірки [11].

Попри всю очевидність важливості, знань щодо механізму відновлення Ni і впливу цього явища на механічну і електрохімічну поведінку NiO – ZrO_2 композиту надзвичайно мало.

Перш за все треба відзначити, що на відміну від анодних композитів, спостерігається зміцнення зразків NiO при будь-яких режимах відновлення і відокс (таб. 1). Таке

Таблиця 1.

Властивості зразків NiO після різних обробок

Стан матеріалу	Міцність, МПа	Електрична провідність, См/м
Вихідний	13,3	~0
Після відновлення у суміші	15,9	$3,3 \times 10^5$
Після відновлення у водні	18,8	$2,7 \times 10^6$
Після відокс-циклування	25,7	$1,9 \times 10^5$

зміцнення зразків NiO можна пояснити з результатів фрактографічних досліджень (рис. 3), які свідчать про проходження певних структурних змін в зразках в залежності від режимів відновлення і відокс.

У процесі відновлення анодів відбуваються структурні перетворення 10Sc1CeSZ внаслідок дифузійних процесів. Зміна параметрів ґратки двоокису цирконію 10Sc1CeSZ свідчить, що при спіканні аноду 10Sc1CeSZ збагачується нікелем з утворенням твердого розчину заміщення. При відновленні аноду відбувається збіднення твердого розчину 10Sc1CeSZ-NiO, утвореного в процесі спікання аноду, на компоненти NiO і Sc_2O_3.

При однократному відновленні аноду відбувається порушення контактів між фазами 10Sc1CeSZ і Ni. Більше того, можливе порушення суцільності контактів між створеними частинками Ni, що веде до зниження або, навіть, повної втрати, електричної провідності аноду. Так, анод 10Sc1CeSZ-50-мас. % NiO після відновлення у водні має електричний опір 10^5 Ом.

Певні зміни структури зразків у процесі відновлення з'являються на стадії відновлення їх у суміші 5-об.% H_2-Ar, коли спостерігаються дрібні пори на межах між зернами (рис. 3 б). Це може свідчити про те, що відновлення нікелю починається з, так би мовити, найдефектніших місць – меж між зернами. Відсутність «ямок» на тілі зерен, які ясно видно після відновлення зразків у чистому водні (рис. 3 в), свідчить про нижчу активність проходження процесів відновлення нікелю і їхню незавершеність. Так, неповне відновлення нікелю при використанні суміші 5-об.% H_2-Ar є причиною на порядок нижчої електричної провідності зразків, ніж при відновленні у чистому водні, коли забезпечується відновлення зразків у повній мірі (таб. 1). Наявність дрібних пор на межах зерен зразків NiO, відновлених у суміші, обумовлює меншу міцність у порівнянні з відновленими у чистому водні зразками (таб. 1).

Варто відмітити, що тільки на зламах зразків після відокс-циклування спостерігаються фасетки відколу, які є однаковими за розміром з зернами (рис. 3 г), що свідчить про руйнування по тілу зерна. Отже, зразки NiO після обробки відокс мають змішаний механізм руйнування – міжзеренний і внутрішньозеренний. Наявність внутрішньозеренного механізму руйнування та найвище значення міцності цих зразків (таб. 1) свідчить про міцність контактів їхніх зерен. В порошкових матеріалах саме контакти зерен забезпечують міцність об'ємних

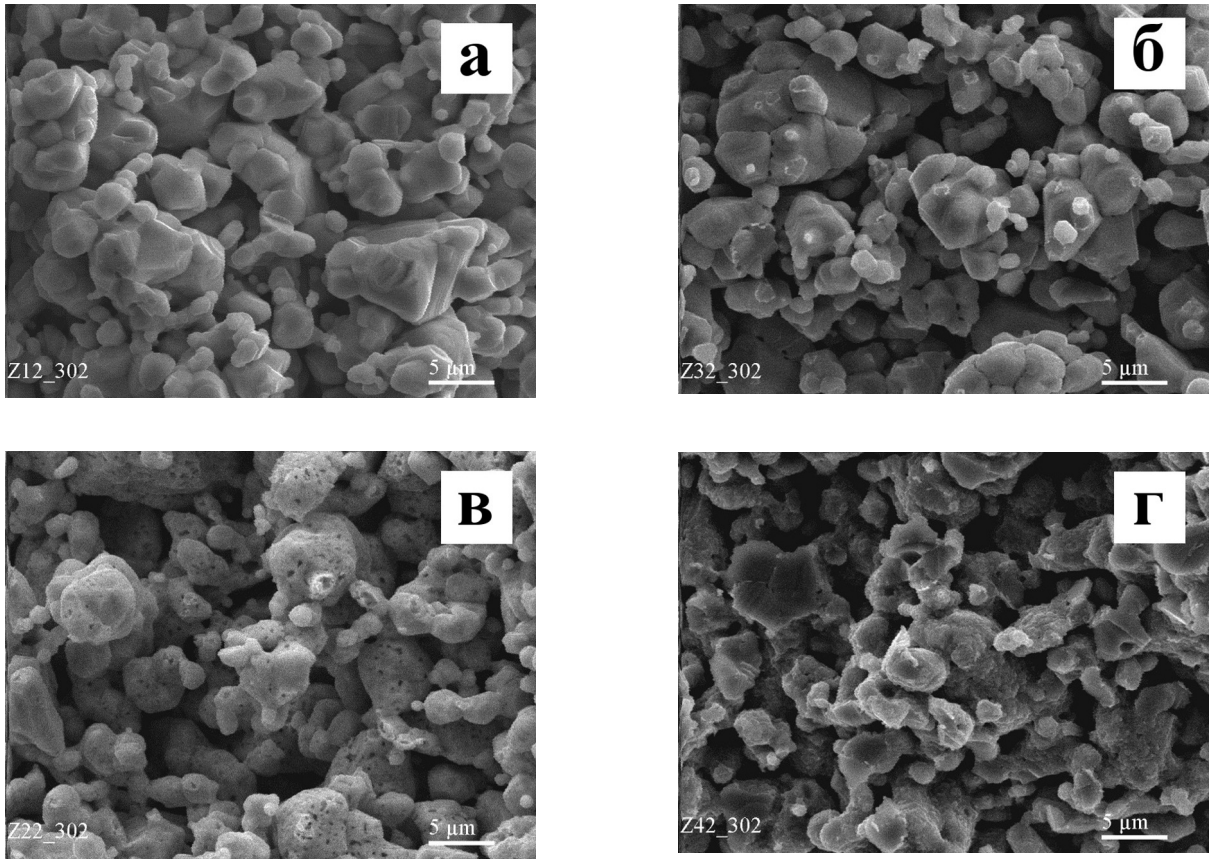


Рис. 3. SEM зображення зламів зразків NiO кераміки: а – вихідний стан; б – після відновлення у суміші 5-об. % H_2-Ar; в – після відновлення у чистому водні; г – після п'яти циклів відокс.

зразків. Звідси, відокс-циклування дозволяє сильніше впливати на процеси утворення і зміцнення контактів ніж частинками в зразках NiO у порівнянні з однократним відновленням у водні чи суміші 5-об. % H_2-Ar і, навіть, зі звичайним спіканням NiO у вихідному стані.

Показовими є СЕМ фотографії поверхні зразків NiO, де чітко видно різницю в утворених контактах після відокс-циклування і однократного відновлення у водні (рис. 4). Якщо при однократному відновлені все ще проглядається шорсткість вихідних зерен NiO, то після відокс-циклування зерна мають округлу форму і чітко спостерігаються утворені контакти між ними. Отже, саме проходження таких структурних перетворень NiO покращують міцність і електричну провідність анодів 10Sc1CeSZ-NiO після їхньої обробки відокс-циклуванням [12, 13].

Таким чином, відновлення зразків NiO починається з меж між частинками з порушенням їх суцільності, що надалі може приводити до порушення зв'язності нікелевої фази в цілому.

Встановлено, що обробка зразків NiO "відокс" забезпечує утворення міцніших контактів між частинками Ni. Це покращує зв'язність структури зразків і обумовлює найбільшу міцність (25,7 МПа) у порівнянні з однократним відновленням у водні (18,8 МПа), чи у суміші 5 % H_2 + Ar (15,7 МПа), і вихідним станом (13,3 МПа). Проведені дослідження структури і міцності зразків NiO до і після відновлення у H_2, суміші 5 % H_2 + Ar і "відокс" підтвердили результати наших попередніх досліджень щодо сприяння обробки "відокс" утворенню зв'язанішої структури анодів. Так, після обробки "відокс" зразки анодів 10Sc1CeSZ – 50-мас. % NiO мають електричний опір 0,5 Ом, а міцність – 72 МПа, у той час, коли у вихідному стані міцність була 62 МПа, а після однократного відновлення у водні – 24 МПа.

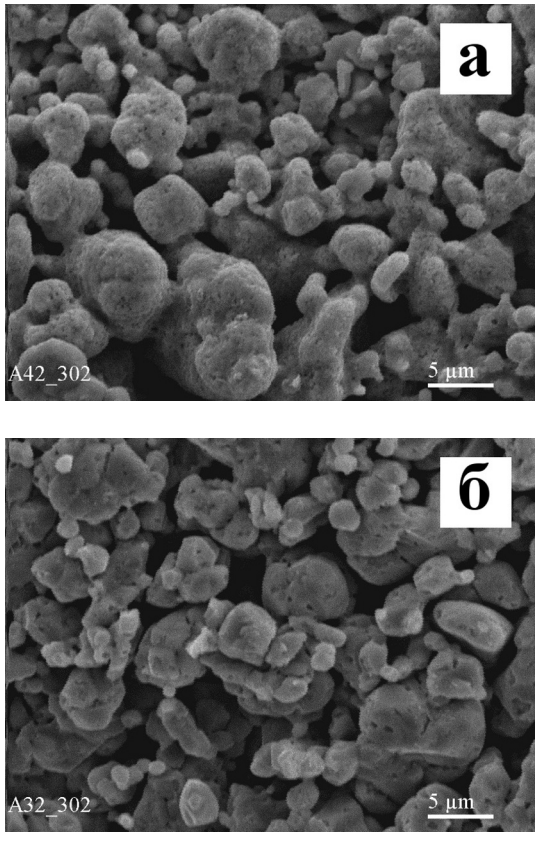


Рис. 4. SEM зображення поверхні відновлених зразків NiO кераміки:а – після відновлення у чистому водні; б – після п'яти циклів відокс.

Встановлено, що електрична провідність зразків NiO залежить від методу його відновлення. При відновлені зразків у суміші 5 % H_2 + Ar електрична провідність є меншою ($3{,}3–10^5$ см/м), ніж при відновлені за той же час у водні ($2{,}7–10^6$ см/м), що обумовлено лише поверхневим відновленням частинок NiO у суміші на відміну від водню. Після обробки "відокс" зразки мають меншу провідність ($1{,}9–10^5$ см/м), що може пояснюватись збільшенням поруватості нікелю і перетворенням його в губку.

Гексагональної огранки частинок NiO, яка є притаманною композитам з ZrO_2, в кераміці NiO не виявлено.

Структурні зміни складових аноду 10Sc1CeSZ - NiO під час їхнього виготовлення і відновлення

Проведено х-променеві дослідження зразка, виготовленого з порошку 10Sc1CeSZ, анодного зразка 10Sc1CeSZ-40NiO до і після відновлення його у водні.

Діоксид цирконію в спеченому зразку 10Sc1CeSZ має кубічну модифікацію. Про це свідчить відсутність явно виражених піків на кутах 2θ: 28,125 (111) і 31,473 (Ї111), згідно картки 36-420 міжнародної бази даних х-променевих дифрактограм [14]. Максимуми піків кубічної модифікації ZrO_2 х-променевих дифрактограм досліджуваних зразків і відповідні їм значення (h,k,l), згідно картки 27-997 [15] міжнародної бази даних. Значення параметру кристалічної ґратки кубічної модифікації діоксиду цирконію a = 5,09 А, згідно картки 27–997 [15], використовували для розрахунку параметру ґратки діоксиду цирконію в зразках кераміки 10Sc1CeSZ, який було обрано за вихідний стан, і в анодах 10Sc1CeSZ-40-мас. % NiO, після взаємодії з фазою NiO.

Встановлено, що параметр ґратки 10Sc1CeSZ фази змінюється протягом процесу виготовлення аноду КПК, тобто при спіканні пресовок 10Sc1CeSZ – 40-мас. % NiO при температурі 1450 °С з витримкою 2 години та наступному відновленні аноду у водні при 600 °С і витримкою 4 години.

Розрахований параметр кристалічної ґратки стабілізованого діоксиду цирконію 10Sc1CeSZ дорівнює 5,09403 А. Після спікання аноду 10Sc1CeSZ – 40-мас. % NiO спостерігається зменшення параметру ґратки діоксиду цирконію (5,09364 А), що може свідчити про збагачення фази 10Sc1CeSZ нікелем [16]. При цьому утворюється твердий розчин заміщення, тобто катіони з меншим радіусом Ni^{2+} займають місця катіонів Zr^{4+}, які мають більший радіус, що і обумовлює зменшення параметру кристалічної ґратки.

При відновлені аноду 10Sc1CeSZ – 40-мас. % NiO параметр кристалічної ґратки фази 10Sc1CeSZ збільшується і дорівнює 5,09557. Тобто, параметр ґратки є більшим за вихідне значення. Збільшення параметру ґратки може

свідчити про вихід з твердого розчину 10Sc1CeSZ – NiO, утвореного при спіканні, катіонів з меншим радіусом, ніж у Zr^{4+}, а такими є Ni^{2+} і Sc^{3+}. Отже, умови відновлення анодів (атмосфера водню і температура 600 °С) сприяє дифузійним процесам у складових аноду.

Дослідження STEM поверхневих шарів частинок нікелю відновлених у водні анодів показали наявність дрібних включень, розмір яких становить 2…7 нм (рис. 5 а). Аналіз хімічного складу цих частинок виявив наявність в них Sc і O (рис. 5 б), що може свідчити, що цими частинками є окис скандію. Наявність дрібних частинок окису скандію в поверхневих шарах відновлених частинок нікелю підтверджує припущення щодо збіднення скандієм складової аноду 10Sc1CeSZ саме у процесі відновлення нікелю.

Дослідження контактів між нікелевою і цирконієвою, 10Sc1CeSZ, фазами показали, що процес відновлення має значний вплив на них. Так, у вихідному стані анодів спостерігаються бездефектні межі між зернами NiO і 10Sc1CeSZ (рис. 6). Після відновлення анодів контакт між нікелевою і цирконієвою 10Sc1CeSZ фазами руйнується (рис. 7). Більше того, відновлення анодів порушує контакти між новоутвореною нікелевою фазою, як це добре видно на рис. 7, тим самим порушуючи її зв'язність. Наслідком саме такого порушення контактів металевої нікелевої фази в аноді є низька електрична провідність анодів. Порушення зв'язності нікелевої фази у процесі відновлення пояснює наші попередні результати, коли аноди з 50-мас. % NiO після відновлення у атмосфері водню мали високий електричний опір ~10^5 Ом [12, 13].

Також варто відмітити, що відновлення анодів у суміші 5-об. % H_2-Ar є повільнішим, ніж у чистому водні. За час досліду, нікель відновлюється у суміші не повністю. Відновлюється лише поверхневий шар частинок нікелю, при чому серцевина залишається у окисненому стані, тобто в NiO (рис. 6, 7). Таке сповільнене відновлення нікелевої фази пояснюється недостатньою концентрацією водню в суміші. Повне відновлення анодів в суміші можна очікувати збільшивши час витримки у відновній атмосфері або збільшивши концентрацію водню.

Варто зазначити, що при дослідженні анодів 10Sc1CeSZ – 40-мас. % NiO після спікання було помічено наявність гексагональної огранки частинок NiO (рис. 8), чого не спостерігалось при спіканні зразків з NiO порошку. При цьому NiO має кубічну кристалічну гратку. Згадок про таку огранку NiO в наявній літературі поки що не

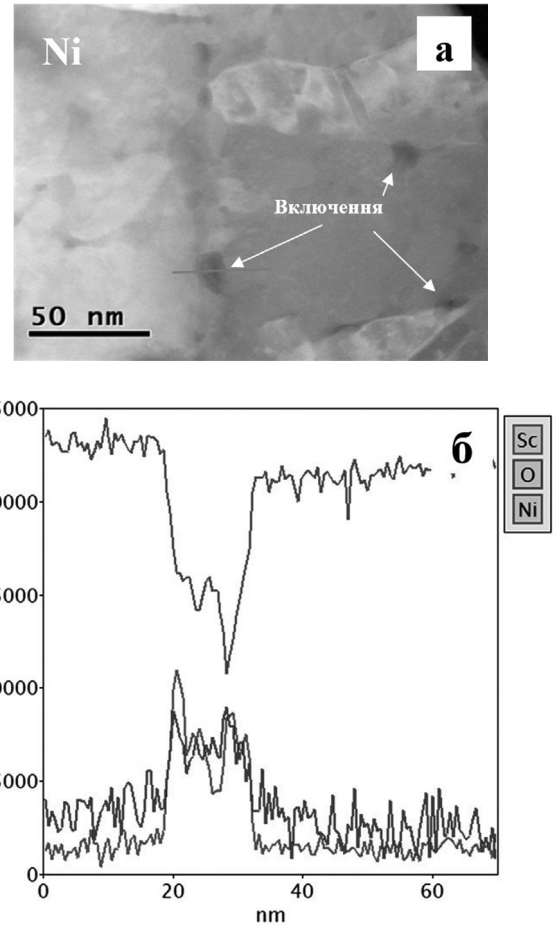


Рис. 5. Результати дослідження частинки нікелю після відновлення аноду у водні. Блакитна лінія на рис. 5 а є лінією сканування електронного зонда. а – STEM зображення частинки нікелю після відновлені у водні; б – вивчення елементного складу включень EELS.

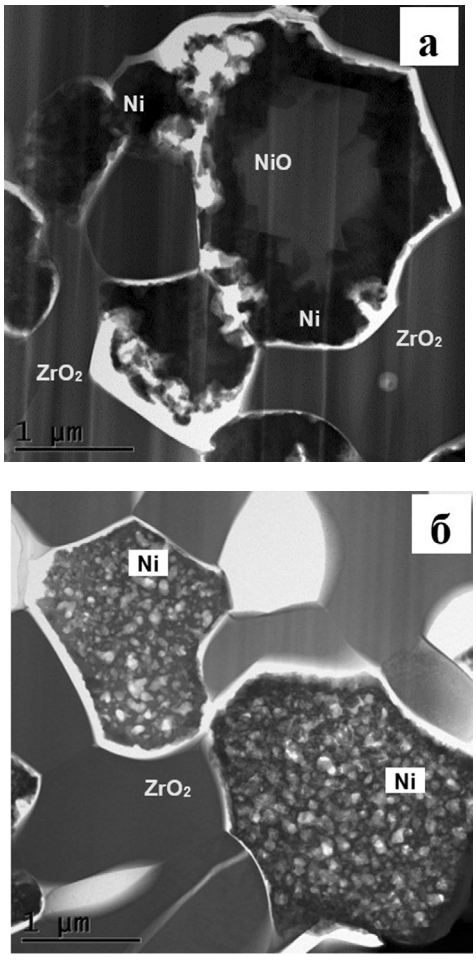


Рис. 6. STEM зображення відновлених анодів 10Sc1CeSZ-NiO. а – після відновлені у суміші 5-об. % H_2-Ar; б – після відновлені у водні.

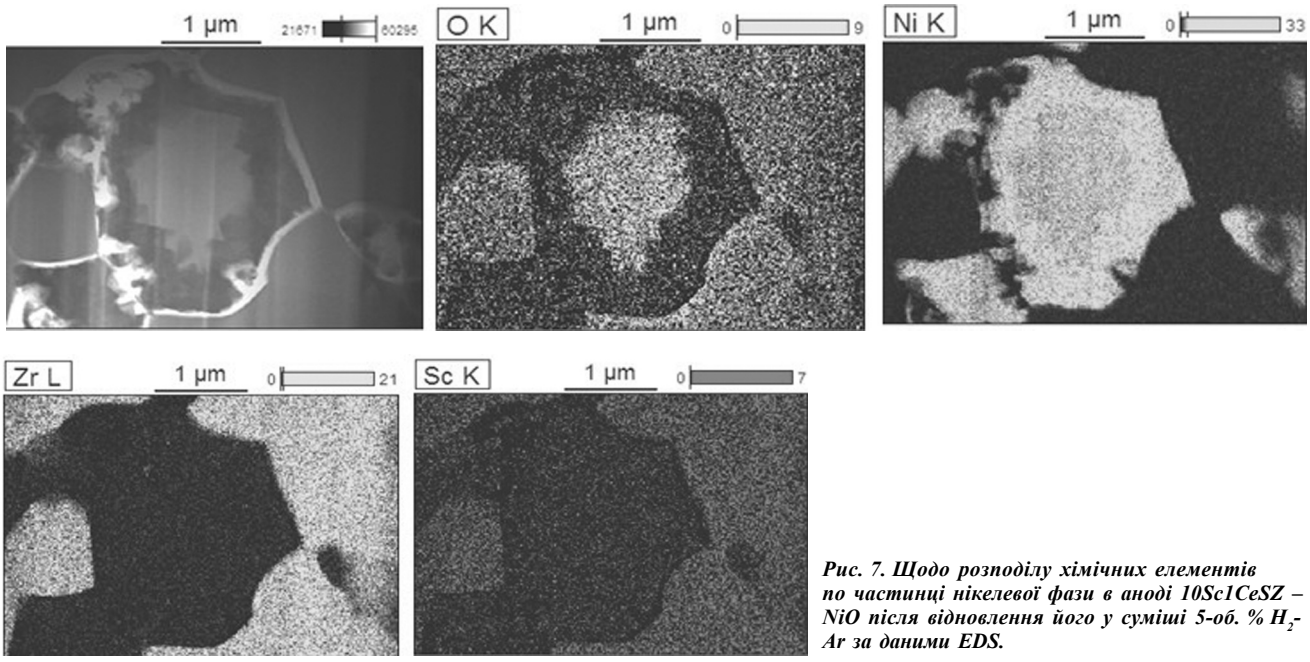


Рис. 7. Щодо розподілу хімічних елементів по частинці нікелевої фази в аноді 10Sc1CeSZ – NiO після відновлення його у суміші 5-об. % H_2-Ar за даними EDS.

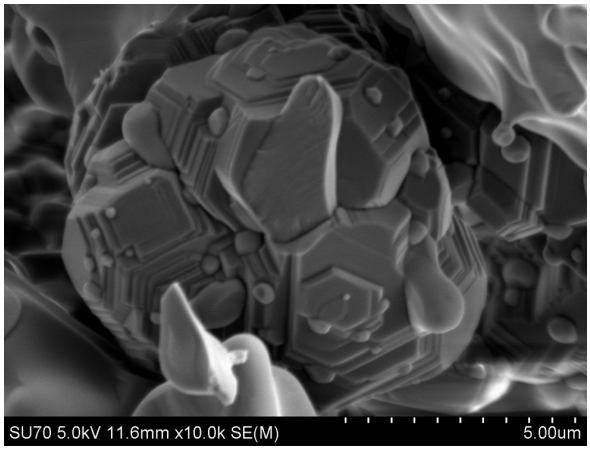


Рис. 8. SEM зображення ограненої частинки NiO у спеченому аноді.

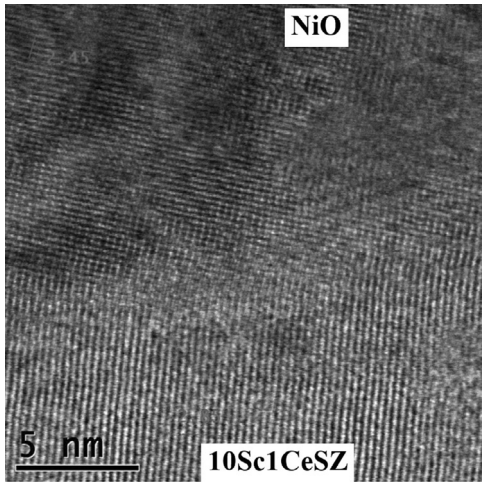


Рис. 9. Зображення межі між частинками NiO і 10Sc1CeSZ в аноді після спікання при температурі 1450 °C. ПЕМ високої дозвільної здатності.

знайдено. На наш погляд це цікаве явище потребує подальшого вивчення.

Частинки оксидів нікелю і цирконію добре пасують одне до одного, як свідчить структура межі між ними, виявлена електронною мікроскопією високої дозвільної здатності (рис. 9)

Порівняння механічної поведінки кераміки 10Sc1CeSZ та 3,5YSZ

Порівняно низька міцність анодного Ni-ZrO_2 композиту (на рівні 100 МПа при двовісному згині) є одною з його вад, над подоланням якої у світі працюють декілька дослідницьких груп. Причиною цього явища є як досить висока поруватість електроду, так і той природний факт, що кубічний двоокис цирконію має притаманну йому низьку міцність. Одним із напрямків подолання цього недоліку останнім часом стало розроблення анодного композиту на основі частково стабілізованого двоокису цирконію, який попри свою низьку йонну провідність має високу міцність, за що кераміку на його основі звуть «керамічною сталлю».

Автори здійснили пошук 10Sc1CeSZ–3,5YSZ композиту, який міг би забезпечити найвищі значення у системі міцність – поруватість. Для пошуку режимів спікання було проаналізовано вплив температури спікання на механічну поведінку окремих складових цього композиту.

Залежності двовісної міцності від пористості керамічних 10Sc1CeSZ та 3,5YSZ зразків для різних температур спікання представлена на рис. 10. Видно, що зразки 3,5YSZ мають більшу міцність, ніж зразки 10Sc1CeSZ, зроблені за таких же умов. Мінімально необхідну міцність (100-120 МПа) для зразків 10Sc1CeSZ було досягнуто при температурах спікання 1450 °C. Тоді як зразки 3,5YSZ мають міцність 150 МПа за тих же умов. Значення міцності зразків 10Sc1CeSZ є співставними з 3,5YSZ при 1450 °C, які були отримані при температурах спікання на 100 °C вище. Важливо і те, що потрібна мінімальна міцність 130–145 МПа досягається при 1400 °C для зразків

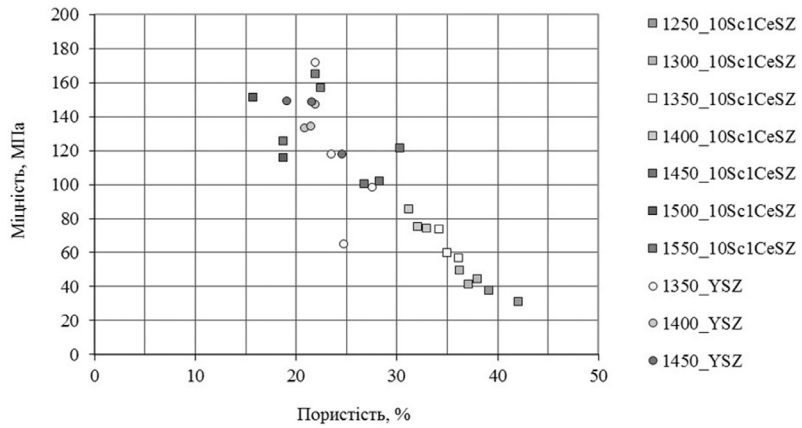


Рис. 10. Щодо впливу температури спікання на поруватість і міцність зразків 10Sc1CeSZ і 3,5YSZ керамік.

3,5YSZ – при температурі на 50 °С менше, ніж це спостерігалося для зразків 10Sc1CeSZ. Таким чином, використання 3,5YSZ порошку для виготовлення керамічного каркасу анодної підкладки дозволило збільшити його міцність приблизно на 30 МПа і понизити температуру спікання на 50-100 °С, у порівнянні з тою, яка потрібна для виготовлення зразків кераміки 10Sc1CeSZ.

Як бачимо, задовільний рівень співвідношення поруватість – міцності реалізується лише при 1450 °С для 10Sc1CeSZ кераміки і 1350 °С – для 3,5YSZ кераміки. Ці температури й будуть визначати температурній інтервал спікання композиту 10Sc1CeSZ – 3,5YSZ.

Відмінності ж спікання 3,5YSZ кераміки у порівнянні з системою 10Sc1CeSZ можна пояснити відмінностями у кількості стабілізатора, який створює додаткові дефекти (кисневі вакансії) у кристалічній гратці оксиду цирконію, що може ускладнити процес спікання.

Міцність композиту 10Sc1CeSZ-3,5YSZ

Порівняльне дослідження міцності при двовісному згині 10Sc1CeSZ – 3,5YSZ кераміки з різним вмістом (33-, 40-, 50-мас. %) 3,5YSZ (Тсп = 1400 °С, Р=48 МПа) показало, що міцність лінійно зростає з ростом вмісту 3,5YSZ в дослідженому інтервалі. На рис. 11 видно, що додавання

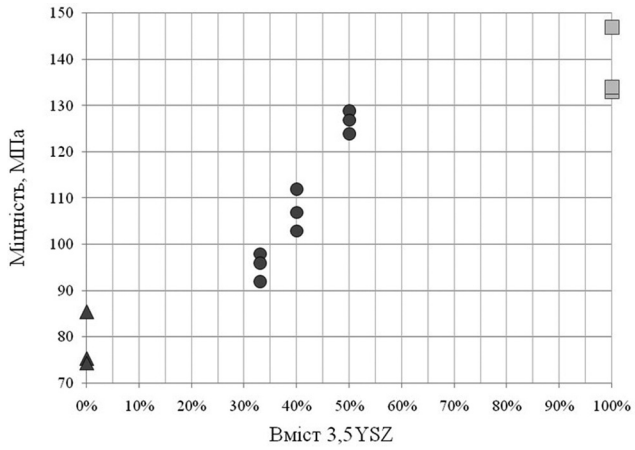


Рис. 11. Щодо впливу вмісту 3,5YSZ на міцність композиту 10Sc1CeSZ – 3,5YSZ.

33-мас. % 3,5YSZ збільшує міцність кераміки на 20 МПа. Подальше збільшення вмісту 3,5YSZ до 40- та 50-мас. % призводить до збільшення міцності композиту до 110 та 125 МПа, відповідно. Отримані дані підтверджують, як і очікувалось, зміцнення 10Sc1CeSZ через додавання 3,5YSZ.

Необхідно зазначити, що усім зразкам 10Sc1CeSZ – 3,5YSZ з вмістом 33-, 40-, 50-ваг. % 3,5YSZ притаманна висока щільність, більше того, загальний рівень поруватості менше 5 %.

Електрична провідність композиту 10Sc1CeSZ-3,5YSZ

Разом з високою міцністю керамічній складовій аноду потрібна висока іонна провідність. На рис. 12 наведено дані щодо провідності 10Sc1CeSZ–3,5YSZ композитів методом імпедансної спектроскопії. Для отримання значень електричного опору, ємності зерен і меж зерен, а також активного опору 10Sc1CeSZ–3,5YSZ зразків діаграми імпедансу були досліджені, використовуючи еквівалентні модельні схеми, а саме: два паралельних RC контури, з'єднані послідовно з резистором – для композитів з 33- і 40-мас.% 3,5YSZ, і з'єднанні паралельно з одним RC контуром – для зразків з 50-мас.% 3,5YSZ. Дійсна частина є омічним і поляризаційним опором.

Електричний відгук зразків 10Sc1CeSZ – 33-мас.% 3,5YSZ (Рис. 12 а) може бути описаний високочастотною ділянкою R2-CPE1 (3,3 kHz-280 kHz), яка відноситься до об'ємного або внутрішньозеренного опору (зерно, G), а низькочастотна частина R3-CPE2 (0,13 Hz–3,3kHz) характеризує міжзеренний відгук (межа зерна, GB), а частоти в інтервалі менше 0,13 Hz можуть бути використані для опису дифузійних процесів.

Електричний відгук 10Sc1CeSZ – YSZ (40-мас. %) зразків інтерпретовано тією ж моделлю, що й попередній, але він свідчить про різні вклади домінуючого опору. Крім того, імпедансна діаграма (рис. 12 б) не містить дифузійного "хвоста". Таким чином, збільшення кількості 3,5YSZ в композиційних зразках приводить до збільшення негативного впливу дифузійних процесів в зоні меж зерен, що збільшує опір зерна, межі зерен і омічний опір. Подальше збільшення вмісту 3,5YSZ до 50-мас. % у композиті 10Sc1CeSZ–3,5YSZ збільшує опір на 10 порядків.

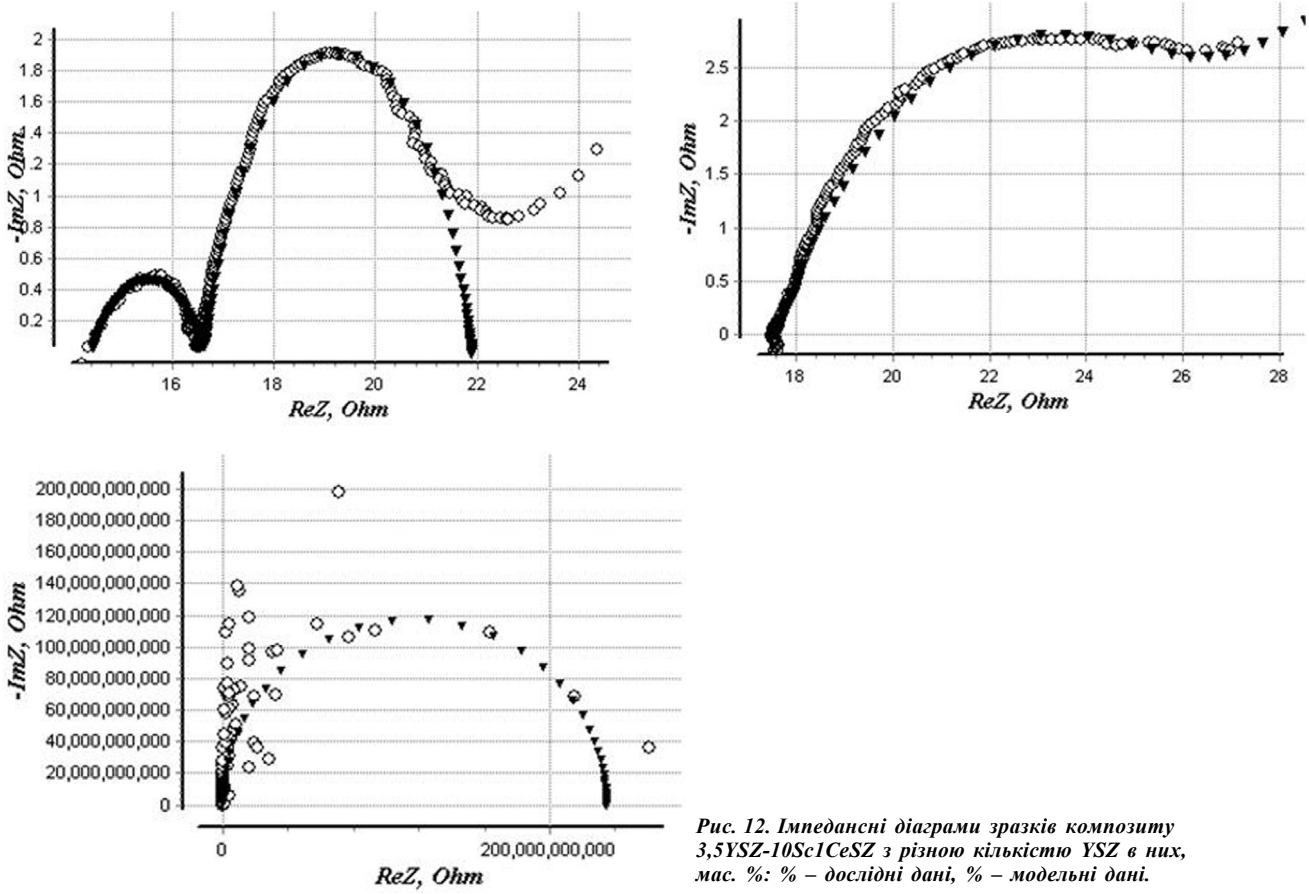


Рис. 12. Імпедансні діаграми зразків композиту 3,5YSZ-10Sc1CeSZ з різною кількістю YSZ в них, мас. %: % – дослідні дані, % – модельні дані.

Таблиця 2.

Електричний опір 10Sc1CeSZ – 3,5YSZ кераміки з різною кількістю 3,5YSZ

		Кількість 3,5YSZ, мас. %		
		33	40	50
Електричний відгук	Омічний опір R1, Ом	14,4	17,6	$2{,}35 \cdot 10^{11}$
	Опір зерен R2, Ом	2,25	7,1	–
	Опір границь зерен R3, Ом	5,25	10,2	–

Дослідження структурних перетворень, механічної поведінки та електричної провідності керамічної складової аноду з різним співвідношенням повністю і частково стабілізованого двооксиду цирконію показало, що:

За однакових умов виготовлення, зразки 3,5YSZ мають вищий рівень міцності у порівнянні зі зразками 10Sc1CeSZ. Так, зразки 3,5YSZ демонструють міцність на рівні 130–145 МПа та 150 МПа для температур спікання 1400 °С і 1450 °С, відповідно. Зразки ж 10Sc1CeSZ показують рівень міцності 100–120 МПа та 150 МПа для температур спікання 1450 і 1550 °С, відповідно.

Кращу здатність до спікання кераміки 3,5YSZ у порівнянні з 10Sc1CeSZ можна, вірогідно, пояснити різницею у кількості стабілізатора, який, власне, і створює додаткові дефекти (кисневі вакансії) у кристалічній гратці двооксиду цирконію, що, вірогідно, й ускладнює процеси спікання.

Під час спікання зразків 10Sc1CeSZ – 3,5YSZ (33-, 40-, 50-ваг. %) при 1400 °С відбувається взаємна дифузія стабілізуючих елементів. Перерозподіл стабілізаторів (Sc_2O_3, Y_2O_3) відбувається через концентраційний градієн та можливе полегшення дифузії в нанорозмірних частинках.

Опір зразків зростає зі зростанням кількості 3,5YSZ і керамічні зразки 10Sc1CeSZ – 3,5YSZ практично втрачають кисневу провідність при вмісті 3,5YSZ на рівні 50-ваг. % (таб. 2).

Висновки

1. Водень сприяє дифузійним процесам у складових аноду, навіть при порівняно низьких температурах, таких як 600 °С.
2. При спіканні анодного композиту 10Sc1CeSZ – NiO, цирконієва фаза збагачується нікелем з утворенням твердого розчину заміщення, про що свідчить зміна параметрів ґратки двоокису цирконію 10Sc1CeSZ.
3. При відновленні анодного композиту 10Sc1CeSZ – NiO у водні, твердий розчин 10Sc1CeSZ – NiO, утворений при його спіканні, збіднюється на NiO і Sc_2O_3.
4. При однократному відновленні аноду контакти між фазами 10Sc1CeSZ і Ni порушуються. Спостережена також і втрата суцільності мережі Ni фази, що веде до повної втрати електричної провідності аноду.
5. Оброблення зразків NiO кераміки, як і композиту 10Sc1CeSZ – NiO, за програмою "відновлення – окиснення" покращує їхні електричну провідність і міцність. Провідність після обробки стає типовою для Ni, а міцність – помітно перевищує значення невідновлених матеріалів.
6. Відновлення кераміки NiO починається на межах між частинками з порушенням їхньої суцільності, що в

композиті ZrO_2 – Ni приводить до порушення зв'язності нікелевої фази в цілому і втрати ним електричної провідності.

7. За своєю морфологією фаза NiO в порах NiO кераміки і 10Sc1CeSZ – NiO композиту є різними. В 10Sc1CeSZ – NiO композиті частинки NiO є гексагонально огранеными, в NiO кераміці цього не спостерігається. Оброблення композиту у водні посилює огранення NiO.

8. Композит 10Sc1CeSZ – 3,5YSZ має вищу міцність, ніж у 10Sc1CeSZ, що може бути рекомендовано до використання цього композиту для створення NiO – ZrO_2 аноду з міцністю ~150 МПа.

9. Під час спікання композитних зразків 10Sc1CeSZ – 3,5YSZ відбувається взаємна дифузія і перерозподіл стабілізаторів (Sc і Y) між складовими композиту.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Kawada T. Current electrolytes and catalysts / T. Kawada and J. Mizusaki // Handbook of fuel cells-fundamentals, technology and application, Eds.: W. Vielstich et al. Fuel Cell Technology and Applications, Wiley and Sons, Chichester, England, 2003. – Vol. 4 – P. 987.

2. T.I. Politova, J.T.S. Irvine. Investigation of scandia – yttria – zirconia system as an electrolyte material for intermediate temperature fuel cells – influence of yttria content in system (Y2O3)x(Sc2O3)(11-x)(ZrO2)89 . Solid State Ionics 168 (2004) 153.

3. Characterization of scandia stabilized zirconia prepared by glycine nitrate process and its performance as the electrolyte for IT-SOFC / D. Lee, I. Lee, T. Y. Jeon et al. // Solid State Ionics, 2005. – 176, (11–12). – P. 1021–1025.

4. Dongare M. Oxidation activity and 18O-isotope exchange behavior of nickel oxide-stabilized cubic zirconia / M. Dongare, K. Malshe, C. Gopinath, I. Murwani, E. Kemnitz // Journal of Catalysis. – 2004. – 222. – P. 80–86.

5. Chen S. Stability of cubic ZrO2 (10 mol.% Y203) when alloyed with NiO, A1203 or TiO2: implications to solid electrolytes and cermets / S. Chen, W. Deng, P. Shen // Materials Science and Engineerin. – 1994. – B22. – P. 247-255.

6. Похмурський В. І. Вплив водню на дифузійні процеси в металлах / В. І. Похмурський, В. В. Федоров // Львів: Фіз.-хім. механіка матеріалів, 1998. – 206 с.

7. Оптимізація властивостей композита 10Sc1CeSZ – NiO відновлювально-окиснювальною обробкою / О.П. Осташ, Б.Д. Василів, В.Я. Подгурська, О.Д. Васильєв, Є.М. Бродніковський, Л.М. Ушкалов // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2010. – № 5. – С. 76–81.

8. Steinberger-Wilckens, R., Mergel, J., Glusen, A. et al. Performance degradation and failure mechanisms of fuel cell materials. Institute of Energy Research, Germany, In: Materials for fuel cells, Ed. M. Gasik, Woodhead Publishing Ltd, 2008, p. 425-465.

9. Vasylyev O., Koval O., Brychevskyi M., et al. Zirconia powders stabilized with scandia and their ceramics: Part I. Mechanical behavior / O. Vasylyev, O. Koval, M. Brychevskyi [et al.]; editor: Singh P // Fuel Cells and Energy Storage Systems, New York, 2006. – P. 315–326.

10. Василів Б.Д. Методика дослідження механічних і фізичних властивостей кераміки в умовах біаксиального згину дискового зразка за схемою кільце–кільце / Василів Б.Д. // Фіз.-хім. механика матеріалів, 2009. – 4. – С. 89–92.

11. Бродніковський Є.М. Закономірності формування структури, механічних і електрохімічних властивостей аноду Ni – ZrO2 керамічної паливної комірки. Автореферат дисертації, ІПМ НАН України, 2012, 22 с.

12. Оптимізація властивостей композита 10Sc1CeSZ–NiO відновлювально-окиснювальною обробкою / О.П. Осташ, Б.Д. Василів, В.Я. Подгурська [та ін.] // Фіз.-хім. механіка матеріалів, 2010. – № 5. – С. 76–81.

13. Василів Б. Д. Підвищення електропровідності матеріалу анода паливної комірки циклічною відновлювально-окиснювальною термічною обробкою / Б. Д. Василів // Фіз.-хім. механіка матеріалів, 2010. – № 2. – С. 117–120.

14. ICDD Grant-in-Aid, F. Larson, G. McCarthy, North Dakota State University, Fargo, North Dakota, USA., – 1985.

15. Katz G. X-ray diffraction powder pattern of metastable cubic ZrO2 / G. Katz // J.Amer.Ceram. Soc., 1971. – 54(10). – P. 531–532.

16. White J. The Enhanced Stabilization of the Cubic Phase in Yttria-Stabilized Zirconia with the Addition of Nickel Oxide / J. White, I. E. Reimanis, S. Menzer [et al] // The American Ceramic Society, 2011. – 94 [7]. – P. 2030–2036.

КРИТЕРІЇ МІЦНОСТІ ТА ПРАЦЕЗДАТНОСТІ КОНСТРУКЦІЙНИХ СТАЛЕЙ У ВОДНЕВОМУ СЕРЕДОВИЩІ ІЗ УРАХУВАННЯМ ЇХ НАВОДНЮВАННЯ БІЛЯ ДЕФЕКТІВ – КОНЦЕНТРАТОРІВ НАПРУЖЕНЬ

Ефективне та безпечне використання водню в альтернативній енергетиці та новітніх технологіях вимагає вирішення цілого ряду актуальних наукових та науково-технічних завдань у галузі матеріалознавства, механіки матеріалів, фізичної хімії, інженерії поверхні тощо [1].

На сьогоднішній день загальновідомим є факт впливу водню на механічні властивості матеріалів. Однак відомо також, що залежно від умов взаємодії у системі «матеріал – воденьвмісне середовище» цей вплив може реалізуватись через цілий спектр різноманітних за фізико-хімічною природою явищ, які в кінцевому рахунку, і призводять до втрати матеріалом своїх службових характеристик, а відтак – і до руйнування. При цьому, біля дефектів різної природи, які завжди присутні в матеріалі чи елементі конструкції, процеси наводнювання мають певні особливості, спричинені впливом поля локальних напружень, і проходять суттєво інтенсивніше. У кінцевому рахунку ця обставина і визначає міцність та працездатність матеріалу в заданих експлуатаційних умовах.

Наукова література визначає сучасний стан дослідження даної проблеми, як недостатній, особливо у розумінні конкретних механізмів дії водню на процеси руйнування залежно від специфіки системи «матеріал – середовище" [2].

У зв'язку з цим, розроблення критеріїв міцності та працездатності конструкційних сталей у водневому середовищі із урахуванням їх наводнювання біля дефектів – концентраторів напружень є актуальною фундаментальною та прикладною задачею.

Слід також зауважити, що переважна більшість проведених досліджень мають наступний принциповий недолік. У більшості з них дійсне значення концентрації водню в металі було невідомим, а ступінь наводнюваності матеріалу враховувався опосередковано. Проведені нами дослідження, результати яких наведено нижче, усувають цей недолік. Тут деформування зразків здійснювали за відомого значення об'ємної концентрації водню в металі, а зміну характеристик міцності матеріалу під впливом водню визначали як функцію концентрації водню.

Основна робоча гіпотеза роботи полягала у припущенні, що інтенсивність локального наводнювання матеріалу біля дефектів визначається відповідним локальним полем напружень або деформацій. При цьому міцність матеріалу визначається його локальною міцністю біля дефектів – концентраторів напружень, а руйнування матеріалу настає при реалізації деякої критичної комбінації локального напруження та локальної концентрації водню.

Досліджували конструкційні сталі з границею міцності на рівні 400...900 МПа, які використовують у газотранспортній індустрії та енергетичному і хімічному машинобудуванні. Тут в першу чергу розглянуто низьколеговані трубні сталі класу API: X52; X70 та X100, які є найтиповішими для систем транспортування водню, як існуючих, так і перспективних. Хімічний склад сталей та їх механічні характеристики наведено відповідно у таблиці 1 і 2. Відмітимо, що сталь X52 із домінантною перлітно-феритною структурою є найбільш застосовна в існуючих газопроводах. Сталь X70 (структура – полігональний ферит із мартенситно-аустенітними включеннями на границях зерен та сталь X100 з феритно-бейнітною структурою є перспективними кандидатами для впровадження в нові газотранспортні мережі в найближчі роки. Окрім цього в окремих експериментальних дослідженнях використано феритно-перлітні сталі 20 та 16 ГС, які також використову-

Таблиця 1.

Хімічний склад трубопровідних сталей (wt %)

Сталь	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	S	Cu	Ti	Nb	Al
X52	0,206	1,257	0,293	0,014	0,017	0,006	0,009	0,011	0,001	<0,03	0,034
X70	0,125	1,68	0,27	0,051	0,04	0,021	0,005	0,045	0,003	0,033	0,038
X100	0,059	1,97	0,315	0,024	0,23	0,315	0,002	0,022	0,022	0,046	0,037

Таблиця 2.

Механічні характеристики трубопровідних сталей

Сталь	$\sigma_в$, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ, %	ψ, %
X52	528	410	30,2	–
X70	712	590	18,3	–
X100	890	866	6,75	76

ють для виготовлення трубопровідних систем. Зразки для випробувань вирізались безпосередньо із труб, що дало змогу максимально врахувати стан матеріалу в реальному трубопроводі.

Дослідження особливостей наводнювання матеріалів та визначення об'ємної концентрації водню у конструкційних сталях здійснювали за допомогою розробленого комплексу устаткування [3, 4] (рис. 1), який базується на динамічній електрохімічній лабораторії VoltaLab40 виробництва Radiometer Analytical SAS (Франція). Запропоновано та апробовано спеціальні зразки для досліджень локалізованого наводнювання металу в умовах прикладення механічних напружень σ. Дослідження проведено за електролітичного наводнювання сталей у спеціальному знекисненому, близькому до нейтрального, водному розчині NS4 [5].

Концентрацію водню в металі визначали за методом, що ґрунтується на впливі водню на реакцію окислення сталі в умовах анодної поляризації [3, 6] і розраховували за формулою [7]:

$$C_{\text{H}} = \frac{Q_{\text{H}}^{abs}}{zFv}, \quad (1)$$

де Q_{H}^{abs} – загальна кількість абсорбованого металом водню; $z = 1$ – кількість електронів, які беруть участь у електрохімічній реакції; F=9,65·10^4 К/моль – стала Фарадея; v – ефективний об'єм наводненого металу [см^3]. У цьому випадку концентрація водню $C_{\text{н}}$ матиме розмірність [моль / см^3].

Процедура наводнювання зразків мала наступні особливості. Слід відмітити, що значна кількість недавніх публікацій присвячена обговоренню результатів досліджень, які проведено з використанням катодного наводнювання сталей при дуже високих поляризаційних струмах. Таке наводнювання не відповідає процесу наводнювання досліджуваних трубних сталей у реальних умовах експлуатації, де фактично існує ситуація вільно кородуючої системи. Враховуючи цей факт, а також те, що досягти стабільних (усталених) умов наводнювання за потенціалу корозії важко, нами використано наступну процедуру. Зразки наводнювали за деякого постійного потенціалу поляризації E_p = const, який дещо негативніший, ніж потенціал вільної корозії для даної сталі, тобто: E_{cath} = =1000 мВ (SCE) і E_{corr} = 800 мВ (SCE). Процес наводнювання матеріалу контролювали шляхом реєстрації в часі катодного поляризаційного струму $I_{cath}(\tau)$.

Досліджено наводнювання як ненавантажених, так і навантажених зразків, що відповідало рівню розтягальних напружень σ_{exp}, які виникають в стінках труб зі сталей X52, X70 та X100 за їх експлуатації під дією внутрішнього тиску p_{exp} = 70 бар.

Найбільш загальні висновки, які можна зробити на підставі одержаних результатів, є наступними [3, 6–9]. Дані сталі демонструють чутливість до наводнювання у деаерованому нейтральному середовищі NS4 при «м'якій" катодній поляризації, однак процеси утворення та поглинання водню мають свою специфіку для різних сталей.

Для всіх досліджених сталей (X52, X70 та X100) ефективність проникнення водню в метал достатньо низька та залежить від часу наводнювання. Встановлено існування максимуму на кривих $C_{\text{H}} = f(\tau)$, де τ – час наводнювання зразка. Після досягнення максимуму концентрація водню в металі зменшується з часом. Час витримки $\tau_{C_{\text{H(max)}}}$, за якого досягається максимальне значення концентрації водню $C_{\text{H(max)}}$ є різним для різних сталей (таблиця 3). Під

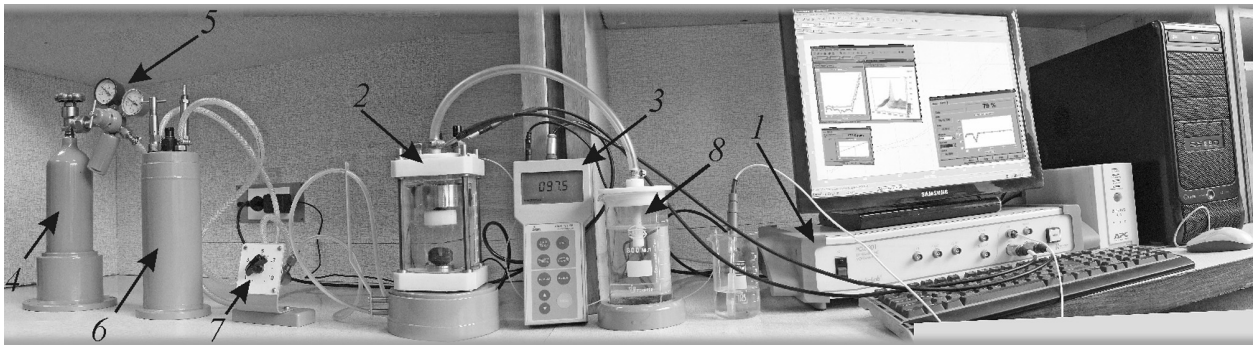


Рис. 1. Комплекс для електрохімічних досліджень особливостей наводнювання трубопровідних сталей та визначення об'ємної концентрації водню у металі:* 1 *– динамічна електрохімічна лабораторія VoltaLab40 (Radiometer Analytical SAS, Франція);* 2 *– універсальна електрохімічна комірка;* 3 *– киснемір;* 4 *– газовий балон високого тиску;* 5 *– понижуючий газовий редуктор;* 6 *– газовий балон низького тиску;* 7 *– регулюючий вентиль;* 8 *– водяний затвор

Таблиця 3.

Максимальні значення концентрації водню $C_{\text{H (max)}}$ та відповідний час їх досягнення $\tau_{C_{\text{H(max)}}}$

Сталь	Ненавантажений метал (σ = 0)		Навантажений метал (σ = σ_{exp})		$\frac{C_{\text{H(max)}}^{stressed}}{C_{\text{H(max)}}^{unloaded}}$
	$C_{\text{H (max)}}$, моль / см^3	$\tau_{C_{\text{H(max)}}}$, год	$C_{\text{H (max)}}$, моль / см^3	$\tau_{C_{\text{H(max)}}}$, год	
X52	0,895 · 10^{-6}	66	5,924 · 10^{-6}	101	6,62
X70	0,665 · 10^{-6}	17	2,133 · 10^{-6}	64	3,21
X100	0,747 · 10^{-6}	3	2,136 · 10^{-6}	136,5	2,86

час наводнювання ненавантажених зразків ($\sigma = 0$) максимальне значення концентрації водню $C_{H(max)}$ досягається в послідовності: Х100 – Х70 – Х52, а для навантажених ($\sigma = \sigma_{exp}$): Х70 – Х52 – Х100.

У межах діапазону $\tau \le \tau_{C_{H(max)}}$ інтенсивність абсорбції водню сталями можна оцінити за нахилом кривих $C_H = f(\tau)$. Для ненавантажених зразків сталь Х52 має найнижчу початкову швидкість поглинання водню, а сталь Х100 – найвищу. У випадку навантаженого металу найвища початкова швидкість абсорбції водню є для сталі Х70. З іншого боку час досягнення максимуму концентрації водню найменший для ненавантаженої сталі Х100 та навантаженої сталі Х70. Це вказує на відмінність процесів на межі поділу «середовище – поверхня металу" для різних сталей, що спричинено їх мікроструктурними особливостями та хімічним складом.

Одержані результати вказують на суттєву різницю величин $C_{H(max)}$ для навантаженого і ненавантаженого металу для всіх розглянутих сталей. У цілому така тенденція є очікуваною і відомою в літературі, однак одержані дані мають практичну цінність, оскільки відбивають вплив експлуатаційних напружень для розглянутих типорозмірів труб при заданому внутрішньому тиску. Встановлено, що абсорбція водню у сталі Х52 найчутливіша до прикладення напружень. Тут величина $C_{H(max)}$ зростає більше ніж у шість разів порівняно з ненавантаженим металом. Цей факт є важливим при розробленні ефективних методів оцінювання роботоздатності трубопроводів транспортування водню чи воденьвмісних середовищ.

Показано, що здатність сталі поглинати водень зменшується при переході від перлітно-феритної структури (Х52) до структури полігонального фериту (Х70), а відтак до феритно-бейнітної структури (Х100).

Встановлено взаємозв'язок між концентрацією водню у металі і рівнем напруження [7]. Зокрема, показано, що прикладення механічного навантаження, яке відповідає номінальному коловому напруженню розтягу в стінці труби ($\sigma = \sigma_{exp}$) при її експлуатації під внутрішнім тиском 70 бар, спричиняє суттєву інтенсифікацію наводнювання досліджених сталей: різниця між максимальною концентрацією водню в ненавантаженому і навантаженому металі може досягати більше, ніж 6 разів. При цьому величина максимальної концентрації водню в сталях Х52, Х70, Х100 зменшується зі зростанням границі текучості матеріалу (рис. 2).

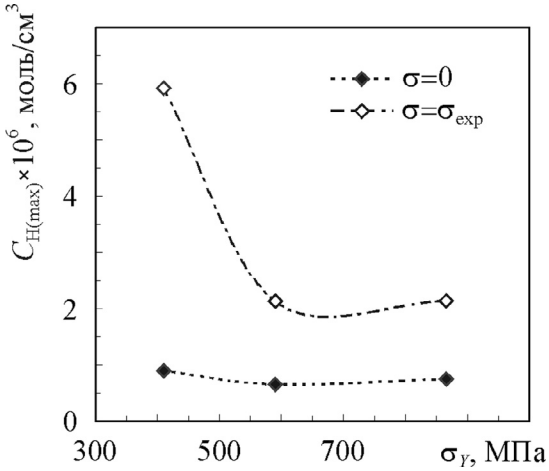


Рис. 2. Залежність максимальної $C_{H(max)}$ концентрації водню в сталях Х52, Х70, Х100 від величини їх границі текучості $\sigma_{0,2}$ для ненавантаженого ($\sigma = 0$) та навантаженого ($\sigma = \sigma_{exp}$) металу

У роботі здійснено математичне моделювання процесів локального наводнювання сталей в околі концентраторів напружень та тріщиноподібних дефектів. На основі моделювання взаємовпливу напружено-деформованого стану системи «метал – водень» запропоновано наступні вихідні рівняння, які дозволяють знаходити розподіл водню в матеріалі, а також оцінювати додаткові напруження в матеріалі, зумовлені воднем [10]:

$$\begin{cases} \rho\ddot{\vec{u}} - \dfrac{E}{2(1+\nu)}\Delta\vec{u} - \dfrac{E}{2(1+\nu)(1-2\nu)}\operatorname{grad}\operatorname{div}\vec{u} = -\dfrac{\alpha_c E}{3(1-2\nu)}\operatorname{grad}(C - C_0) \\ \dfrac{\partial C}{\partial t} = \operatorname{div}\left(D\operatorname{grad} C - \dfrac{DV_H}{RT} C\operatorname{grad}\sigma^p - \dfrac{DV_H}{RT} C\operatorname{grad}\sigma^H \right) \end{cases}, \quad (2)$$

де ρ – густина, E – модуль Юнга, ν – коефіцієнт Пуассона матеріалу; $\vec{u}$ – вектор переміщень, α_c – коефіцієнт воднево концентраційного розширення металу; C_0 та C – відповідно початкова та наявна концентрації атомів водню у металевому тілі, D – коефіцієнт дифузії, V_H – парціальний молярний об'єм атома водню в металі, R – універсальна газова стала, T – абсолютна температура; Δ – оператор Лапласа. Права частина першого рівняння даної системи диференціальних рівнянь задає об'ємну силу $\vec{F}_V(\rho X, \rho Y, \rho Z) = -(\alpha_c E / 3(1-2\nu))\operatorname{grad}(C - C_0)$, яка викликає внутрішні напруження, що зумовлені концентрацією водню, причому коефіцієнт бс виражає прямо пропорційну залежність гідростатичного напруження від концентрації водню у металі, σ^p – гідростатичні напруження зовнішніх навантажень, σ^H – гідростатичні напруження, зумовлені воднем.

На цій основі запропоновано аналітико-числовий алгоритм розрахунку перерозподілу концентрації водню навколо концентраторів напружень у матеріалі залежно від прикладених зовнішніх навантажень та здійснено відповідні чисельні оцінки для деяких типових концентраторів напружень (коловий та еліптичний отвори), а також для тріщиноподібного дефекту (рис. 3). На їх основі встановлено [10]:

- для колового отвору у зоні розтягальних напружень локальна концентрація водню C зростає у 1,5…2 рази порівняно з середньою концентрацією водню в об'ємі металу C_0;
- для еліптичного отвору значення C/C_0 суттєво залежать від його форми, тобто від співвідношення осей b/a. Зменшення відношення b/a, тобто наближення еліптичного вирізу до тріщиноподібного дефекту веде до відчутного зростання накопи-

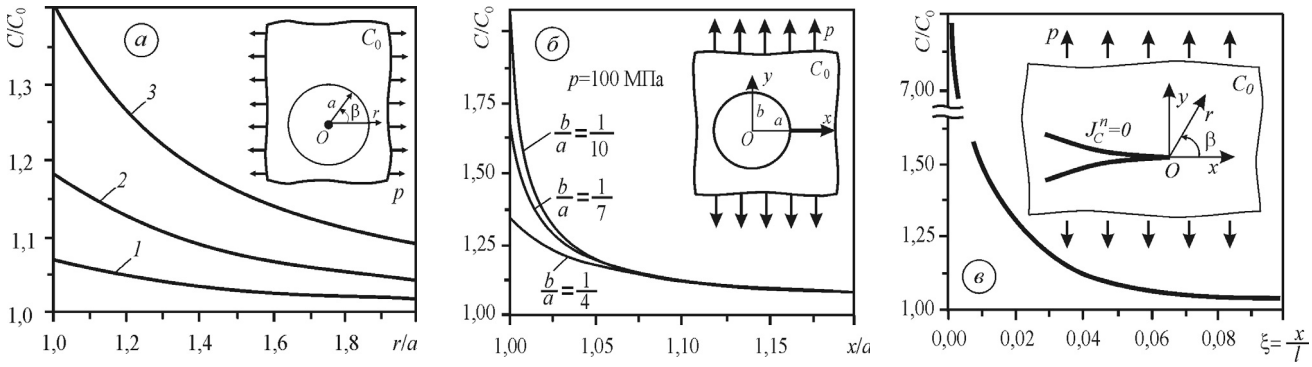


Рис. 3. Локальний розподіл відносної концентрації водню C/C0 у навантаженому металі: а – біля колового отвору в радіальному напрямку при β=π/2:* 1 – p = *100 МПа; 2 –* p = *250 МПа;* 3 – p = *500 МПа; б – біля еліптичного отвору на продовжені великої півосі еліпса; в – на продовжені тріщини

чення водню в околі вершини великої півосі еліпса ($C/C_0 = 2…10$);

– тріщиноподібний дефект є найбільш небезпечним з точки зору локального накопичення водню в металі. Тут значення C на порядок і більше перевищують середню концентрацію C_0. При цьому зміна гідростатичних напружень на продовженні тріщини повністю контролює величину відносної концентрації водню C/C_0.

Слід зауважити, що одержані результати мають безпосереднє практичне застосування при проведенні прогнозних чисельних оцінок наводнюваності матеріалів та розроблення на цій основі нових локальних критеріїв міцності та працездатності конструкційних сталей у водневих середовищах.

Однак, щоб забезпечити довготривалу міцність та оцінити ризик руйнування систем транспортування водню, принципово важливим є експериментальне визначення локальних характеристик міцності матеріалів біля модельних дефектів – концентраторів напружень у присутності водню. Тут ефективною характеристикою матеріалу може служити робота його локального руйнування біля надрізу за різної концентрації водню в об'ємі металу [7]. На цій основі для заданої системи «матеріал–середовище" будують відповідні діаграми «робота локального руйнування – концентрація водню". Дані для таких діаграм одержують експериментальним шляхом на підставі таких випробувань. Зразки із дефектами – концентраторами напружень після витримки в заданих умовах наводнювання впродовж часу τ (який призводить до об'ємної концентрації водню $C_{\text{Н}}(\tau)$ в металі) випробовують до руйнування за монотонно зростаючого статичного навантаження. Під час випробувань за допомогою комп'ютера одночасно реєструють діаграму «навантаження – переміщення" та сигнали акустичної емісії (АЕ), що виникають під час деформування зразка. Початок локального руйнування встановлюють за методом АЕ. З одержаної діаграми «навантаження – переміщення" визначають роботу початку локального руйнування матеріалу біля концентратора напружень U_i, а також загальну роботу руйнування зразка з концентратором напружень U_f [7]:

$$U_i = \int_0^{\Delta_i} P(\Delta)\cdot d\Delta;\ U_f = \int_0^{\Delta_f} P(\Delta)\cdot d\Delta. \qquad (3)$$

Основним з одержаних результатів (рис. 4) є висновок, що для досліджених сталей існує деякий критичний час наводнювання, коли досягається відповідна критична концентрація водню в металі, за якої суттєво знижується опір руйнуванню матеріалу. Її значення $C^*_{\text{Н}}$ для цих сталей встановлено за залежностями $U_i = f(C_{\text{Н}})$ та $U_f = f(C_{\text{Н}})$. Слід зауважити, що значення $C^*_{\text{Н}}$, визначені на підставі даних U_i та U_f, збігаються (див. таблицю 4), що дає підстави вважа-

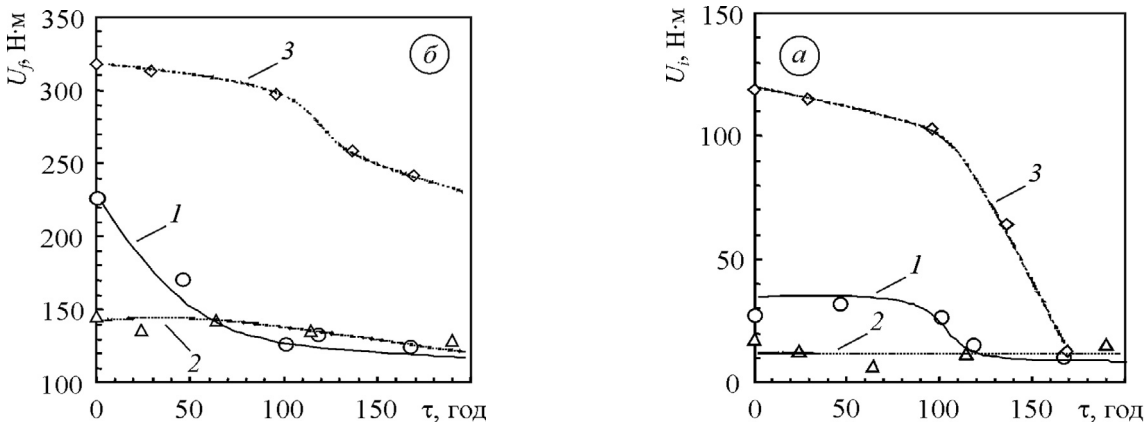


Рис. 4. Залежність параметрів U_i (а) та U_f (б) для сталей X52 (1), X70 (2) та X100 (3) від часу наводнювання зразків

Таблиця 4.

Оцінка критичної концентрації водню C_{H}^{*}

Сталь	C_{H}^{*}, моль/см^3	
	На основі даних U_i	На основі даних U_f
X52	$4{,}3 \cdot 10^{-6}$	$4{,}3 \cdot 10^{-6}$
X70	$2{,}3 \cdot 10^{-6}$	$2{,}3 \cdot 10^{-6}$
X100	$1{,}5 \cdot 10^{-6}$	$1{,}5 \cdot 10^{-6}$

ти параметр U_f характеристичним для даного класу сталей за розглянутих фізико-хімічних умов наводнювання.

Таким чином, величину C_{H}^{*} можна рекомендувати як один з важливих інженерних параметрів для оцінки надійності та довговічності трубопроводів транспортування водню, виготовлених із вказаних сталей.

Здійснена на основі параметра C_{H}^{*} порівняльна оцінка впливу водню на локальну міцність сталей X52, X70 та X100 біля концентраторів напружень показала [7], що для даного класу сталей справджується наступне співвідношення:

$$C_{\text{H}}^{*} \approx \frac{1}{\sigma_U^2}, \qquad (4)$$

де – σ_U границя міцності сталі.

Залежність (4) може бути рекомендована для попередніх інженерних оцінок при виборі марки трубної сталі на початкових етапах проектування нових трубопроводів або заміни зношених ділянок існуючих трубопроводів.

Наведені вище результати обмежені випадком визначення опору руйнуванню зразків сталей з концентраторами напружень, які моделюють механічні дефекти типу надрізів, подряпин та вм'ятин, з заокругленою вершиною [11]. Очевидно, що для глибшого розуміння впливу водню на довговічність конструктивних елементів трубопровідних систем у реальних експлуатаційних умовах необхідні також дані про поширення тріщин, які є граничним випадком концентраторів напружень.

У роботі виконано комплекс фізико-механічних досліджень для встановлення експериментальним шляхом взаємозв'язку між об'ємною концентрацією водню в металі і локальною його концентрацією біля вершини гострих концентраторів напружень – тріщин, а також параметрами, що характеризують розвиток тріщини в низьколегованій трубній сталі 16 ГС за умов її циклічного навантаження у наводнювальних середовищах різного складу.

Для визначення концентрації водню біля вершини тріщини використано спеціальний метод локального масспектрального аналізу з лазерним мікрозондом [12], а сама процедура досліджень така. Під час досягнення тріщиною у циклічно деформованому наводненому зразку певної довжини a випробування зупиняли і визначали локальну концентрацію водню в околі її вершини. При цьому сканували, починаючи з віддалі 0,1 мм від вершини тріщини в напрямку її поширення і в напрямку, перпендикулярному до площини поширення. Результати вимірювань виявили, що для обох напрямків сканування значення концентрації водню в металі різко знижується з віддаленням від вершини тріщини і прямує до певного значення, що відповідає концентрації водню в об'ємі металу за даних умов випробувань.

За результатами цих досліджень для п'яти різних значень об'ємної концентрації водню $C_{\text{H}(v)}$ в досліджуваній сталі встановлено [7, 12, 13]:

- залежності між швидкістю росту втомної тріщини da/dN та розмахом коефіцієнта інтенсивності напружень ΔK в її вершині;
- залежності між локальною концентрацією водню біля вершини втомної тріщини $C_{\text{H}(t)}$ та ΔK;
- залежності між локальною концентрацією водню біля вершини втомної тріщини $C_{\text{H}(t)}$ та швидкістю її росту в сталі da/dN.

Узагальнено ці дослідження у вигляді залежності [12]:

$$\frac{da}{dN} = A \cdot \left(\frac{C_{\text{H}(t)}}{C_{\text{H}(v)}} \right) \cdot \left(\Delta K_{\text{I}} \right)^m, \qquad (5)$$

де A і m – константи системи «матеріал–середовище", а величини $C_{\text{H}(v)}$ і $C_{\text{H}(t)}$ задовольняють умови:

$$C_{\text{H}(v)} \neq 0;\ C_{\text{H}(t)} \geq C_{\text{H}(v)}. \qquad (6)$$

Слід зауважити, що формула (5) є важливим результатом фізико-хімічної механіки матеріалів для визначення та прогнозування довговічності металевих конструкцій у воденьвмісних середовищах. Відзначимо також, що викладені вище результати досліджень одержано в умовах, дуже близьких до реальних експлуатаційних умов трубопроводів, що робить їх придатними для використання під час розроблення критеріїв оцінювання міцності та роботоздатності цих конструкцій. Вони послужили основою для експертних оцінок надійності та продовження експлуатації трубопровідних систем із виявленими дефектами.

У роботі запропоновано критерії міцності та безпечної експлуатації матеріалів та елементів трубопровідних конструкцій за дії корозійних та воденьвмісних середовищ, що ґрунтуються на підходах механіки руйнування матеріалів [14]. Тут основними параметрами для числових оцінок міцності та довговічності є базові діаграми циклічної тріщиностійкості матеріалів трубопроводів – залежності швидкості росту втомної тріщини dc/dN від розмаху коефіцієнта інтенсивності напружень ΔK_{I}, які побудовано на основі експериментальних даних, одержаних за відповідними методиками випробувань [14]. Такі діаграми розміщені між двома граничними значеннями: нижнім пороговим ΔK_{th}, яке відповідає значенню ΔKI, за якого не відбувається ріст корозійно-втомної тріщини, і верхнім ΔK_{fc}, яке відповідає значенню ΔK_{I}, коли настає спонтанний (катастрофічний) ріст тріщини.

Для сталей трубопроводів базові діаграми циклічної тріщиностійкості мають вигляд прямолінійних ділянок у подвійній логарифмічній системі координат, кожна з яких описується степеневою залежністю типу Паріса:

$$dc/dN = C \cdot (\Delta K_{\text{I}})^n. \qquad (7)$$

де C і n – константи, що характеризують систему «матеріал – воденьвмісне середовище".

Тріщиноподібний дефект у стінці трубопроводу з внутрішнім діаметром d та товщиною стінки t моделювали півеліптичною тріщиною з розмірами півосей a та c. Для підрахунку значень коефіцієнта інтенсивності напружень ΔK_{I} по контуру півеліптичної тріщини на внут-

рішній поверхні труби використовували відомі з літератури аналітичні залежності [14, 15].

Тут вважали, що тріщиноподібний дефект розвивається з ростом кількості циклів навантаження N, зберігаючи півеліптичну форму. Однак співвідношення півосей a та c змінне, тобто

$$c/a = f(C_m, N). \quad (8)$$

і залежить від системи «матеріал – воденьвмісне середовище", що характеризується деякими сталими C_m. При цьому опір поширенню тріщини як у напрямку півосі c, так і в напрямку півосі a повністю визначає діаграма циклічної тріщиностійкості металу трубопроводу, одержана за заданих експлуатаційних умов. Остання аналітично описується за допомогою степеневої залежності (7).

Критерій безпечної експлуатації за пороговою глибиною тріщини [12, 15]. Корозійно-механічні дефекти тріщиноподібного типу за критерієм порогової глибини c_{th} та форми (c/a) півеліптичної тріщини оцінювали на основі її взаємозв'язку із пороговими значеннями коефіцієнта інтенсивності напружень K_{th}. Це дає змогу, враховуючи експериментальні дані про циклічну тріщиностійкість матеріалу труби та результати діагностики стану трубопроводів (тобто розміри та форму тріщин), оцінити потенційну можливість розвитку тріщин під час подальшої експлуатації, а також ступінь ризику руйнування трубопроводу.

Тут під пороговим розміром тріщини вважали півеліптичну тріщину фіксованої форми (c/a) та глибиною $c = c_{th}$, у вершині якої значення коефіцієнта інтенсивності напружень рівне пороговому: $K_I = K_{th}$. Таким чином, критерієм безпечного тріщиноподібного дефекту буде умова [15]:

$$c \le c_{th}. \quad (9)$$

Тобто всі виявлені під час діагностичного огляду дефекти глибиною $c \le c_{th}$ вважають безпечними, оскільки не мають потенційної здатності до подальшого розвитку.

Критерій безпечної експлуатації трубопроводу за граничною швидкістю росту наявних тріщин [15]. Розглянуто випадок розрахунку допустимої глибини c_* тріщини для забезпечення безаварійної роботи трубопроводу між двома черговими профілактичними оглядами. Його пропонуємо здійснювати за критерієм приросту Δc виявленого тріщиноподібного дефекту глибиною c_0, тобто

$$\Delta c \le \Delta c_* \text{ при } \Delta N = \Delta N_*. \quad (10)$$

де Δc_* – допустимий приріст тріщини в глибину; ΔN^* – планова кількість циклів навантаження впродовж експлуатації трубопроводу між двома профілактичними оглядами.

Фізично це означає оцінку за деякою граничною швидкістю розвитку втомної тріщини впродовж запланованого терміну експлуатації трубопроводу $(dc/dN)_*$:

$$dc/dN \le (dc/dN)_*. \quad (11)$$

Наприклад, якщо виберемо значення $(dc/dN)_* = 10^{-4}$ мм/цикл, то це означає, що наявні в трубопроводі тріщини глибиною c_i можуть максимально розвинутись на 1 мм упродовж 10000 циклів навантаження.

Оцінка ризику крихкого катастрофічного руйнування. Таку оцінку здійснюють за відомим критерієм механіки крихкого руйнування [14, 15]:

$$K_I = K_{fc}, \quad (12)$$

де K_{fc} – циклічна в'язкість руйнування. Тут під критичним розміром тріщини розуміють півеліптичну тріщину фіксованої форми c/a та глибини $c = c_{fc}$, у вершині якої значення коефіцієнта інтенсивності напружень рівне критичному, тобто $K_I = K_{fc}$.

Таким чином, критерієм критичного тріщиноподібного дефекту буде умова

$$c \ge c_{fc}. \quad (13)$$

Тобто усі виявлені під час діагностичного огляду дефекти глибиною, близькою або більшою за значення c_{th}, є критично небезпечними, оскільки мають потенційну здатність до спонтанного поширення, що може призвести до катастрофічного руйнування трубопроводу.

Діаграма оцінки роботоздатності та ризику руйнування трубопроводу з тріщиноподібними дефектами [12, 15]. Експертні оцінки можливого ризику руйнування трубопроводів, які знаходяться під дією пульсуючого тиску робочого середовища, можна здійснити на підставі критеріїв, викладених вище. Для цього на їх основі для кожного розглядуваного трубопроводу будують спеціальні діаграми в координатах «характеристичні значення глибини тріщиноподібних дефектів – форма дефекту». Така діаграма містить три характерні зони. По-перше, це зона безпечної експлуатації трубопроводу, що знаходиться нижче кривої $c_{th} = F_1(a/c)$. Це стосується випадку, коли глибина всіх виявлених під час діагностичного огляду дефектів є меншою за порогове значення, тобто $c \le c_{th}$. Такі дефекти вважають безпечними, оскільки не мають потенційної здатності до подальшого розвитку.

Друга зона – це зона експлуатації з прогнозованим розвитком наявних тріщиноподібних дефектів. Це означає, що впродовж певного запланованого терміну експлуатації трубопроводу допускається розвиток існуючих тріщин зі швидкістю, що не перевищує деяку встановлену граничну, тобто $dc/dN \le (dc/dN)_*$. Значення $(dc/dN)_*$ вибирають згідно з технічними нормами експлуатації трубопроводу, а також конкретною виробничою ситуацією. За вибраним значенням граничної швидкості $(dc/dN)_*$ розраховують криву $c_* = F_2(a/c)$. Всі наявні в трубопроводі тріщиноподібні дефекти глибиною $c_i \le c^*$ розвиватимуться зі швидкістю нижче граничної і можуть вважатись умовно безпечними для даного випадку.

Третя зона – зона ризику крихкого руйнування, яка знаходиться вище кривої $c_{fc} = F_3(a/c)$. Тобто для всіх виявлених під час діагностичного огляду дефектів глибиною $c_i \ge c_{fc}$ реалізується критерій катастрофічного руйнування і експлуатація трубопроводу з такими дефектами недопустима.

Нижче наведено розрахункові оцінки міцності та ризику руйнування лінійних ділянок трубопроводів, що містять тріщиноподібні дефекти різної форми (c/a) на внутрішній поверхні стінки труби [12]. При цьому трубопроводи, що знаходяться під дією внутрішнього тиску транспортованого воденьвмісного середовища, мали

різну ступінь наводнення, тобто відрізнялися величиною об'ємної концентрації водню в металі $C_{H(v)}$. Дані оцінки здійснено на основі запропонованих вище критеріїв.

Діаграми оцінки роботоздатності та ризику руйнування магістрального трубопроводу (труба зі сталі 16ГС;: $D=610$ мм, $t=11$ мм) за різних значень об'ємної концентрації водню в металі $C_{H(v)}$ наведено на рис. 5. На цих діаграмах зони, що знаходяться нижче кривих на рис. 3а є зонами безпечної експлуатації трубопроводу. Виявлені в трубопроводі дефекти, що попадають в цю зону не будуть в подальшому розвиватись у заданих умовах експлуатації. Зони, що знаходяться вище кривих на рис. 5*б* є зонами ризику, оскільки для дефектів такого розміру можлива реалізація критерію катастрофічного руйнування трубопроводу. Всі діаграми вказують на зменшення характеристичних значень розмірів дефектів c_{th} та c_{fc} зі зростанням концентрації водню в об'ємі металу трубопроводу. Тобто, міцність трубопроводу з дефектами стає відчутно залежною від ступеня його наводнювання впродовж тривалої експлуатації.

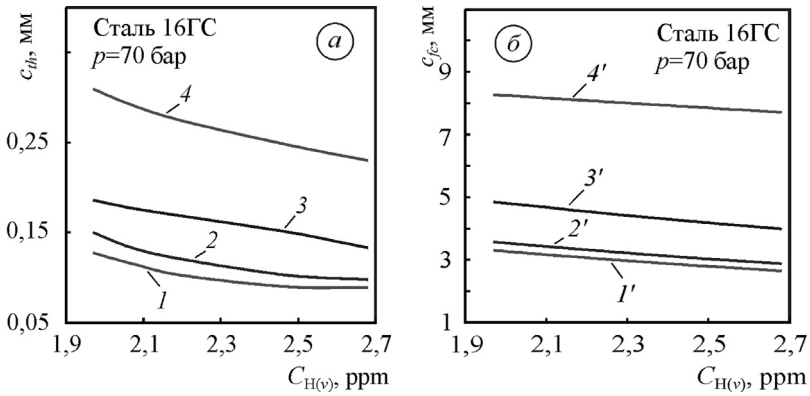


Рис. 5. Вплив об'ємної концентрації водню в металі на критичні розміри дефектів c_{th} (а) та cf_c (б) у трубопроводі з перерізом $D=610$ мм, $t=11$ мм: 1, 1′ – $c/a=0,01$; 2, 2′ – 0,1; 3, 3′ – 0,4; 4, 4′ – 0,8

Одержані залежності (рис. 5) можна розглядати як базові діаграми для оцінювання роботоздатності та ризику руйнування трубопроводу за конкретних умов його експлуатації. Вони дозволяють дати диференційовану оцінку впливу на довговічність конструкції розмірів виявлених дефектів залежно від стану металу трубопроводу (ступеня його наводнювання).

Запропоновані підходи до оцінювання роботоздатності та ризику руйнування елементів конструкцій трубопроводів різного призначення покладено в основу розроблення спеціальних комп'ютерних експертних систем [15]. Такі системи мають спільну методологічну і функціональну основу, а їх модифікації відрізняються лише специфікою призначення трубопроводів. Вони придатні для оцінки міцності та ризику руйнування елементів відповідальних конструкцій, встановлення термінів їх безаварійної роботи між двома черговими профілактичними оглядами, а також для аналізу причин їх руйнувань внаслідок розвитку наявних пошкоджень та тріщиноподібних дефектів. Ці розробки апробовано для використання в інженерній практиці [15].

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. *Mulder G., Hetland J., Lenaers G. Towards a sustainable hydrogen economy: Hydrogen pathways and infrastructure // International Journal of Hydrogen Energy. – 2007. – V. 32, Is. 10–11. – P. 1324–1331.*

2. *Effects of Hydrogen on Materials: Proceedings of the 2008 International Hydrogen Conference / Ed. by Brian Somerday, Petros Sofronis, Russell Jones. – Ohio (USA): ASM International, Materials Park, 2009. – 766 p.*

3. *Дмитрах І., Сиротюк А., Лещак Р. Особливості наводнювання та опір руйнуванню низьколегованих сталей для трубопроводів // Механіка руйнування матеріалів і міцність конструкцій: 5–а Міжн. наук.-техн. конф., 24–27 черв. 2014 р.: зб. праць під заг. ред. В.В. Панасюка. – Львів: Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка, 2014. – С. 581–592.*

4. *Дмитрах І.М., Сиротюк А.М., Лещак Р.Л. та ін. Методика для досліджень особливостей взаємодії деформованих поверхонь металу трубопроводів з воденьвмісними середовищами // Науковий вісник Івано-Франківського національного технічного університету нафти та газу. – 2013. – Т. 35, № 2. – С. 144–154.*

5. *Дмитрах І.М., Никифорчин Г.М., Сиротюк А.М. та ін. Проблеми міцності матеріалів для систем транспор-ту-ван-ня водню // Фундаментальні проблеми водневої енергетики / [Андрійчук І.Л., Березовець В.В., Білий О.Л. та ін.]; за ред. В.Д. Походенка, В.В. Скорохода, Ю.М. Солоніна. – К.: КІМ, 2010. – С. 309–323.*

6. *Дмитрах І.М., Сиротюк А.М., Лещак Р.Л. Деформування та опір руйнуванню трубопровідних ста-лей у воденьвмісному середовищі // Вісник Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут". Серія: «Машинобудування". – 2014. – № 3(72). – С. 81–89.*

7. *Syrotyuk A.M., Dmytrakh I.M. Methods for the Evaluation of Fracture and Strength of Pipeline Steels and Structures Under the Action of Working Media. Part II. Influence of Hydrogen-Containing Media // Materials Science (Springer Science + Business Media New York). – 2015. – V. 50, No 4. – P. 475–487.*

8. *Dmytrakh I., Leshchak R.L., Syrotyuk A.M. Effect of hydrogen concentration on strain behaviour of pipeline steel // International Journal of Hydrogen Energy. – 2015. – V. 40, Is. 10. – P. 4011–4018.*

9. *Dmytrakh I.M., Leshchak R.L., Syrotyuk A.M. and all. Influence of the Bulk Concentration of Hydrogen in the Metal on the Specific Features of Deformation of Low-Alloy Pipe Steel // Materials Science (Springer Science + Business Media New York). – 2014. – V. 50, No 2. – P. 170–178.*

10. *Stashchuk M., Dorosh M. Evaluation of hydrogen stress in metal and redistribution of hydrogen around crack-like defects // International Journal of Hydrogen Energy. – 2012. – V. 37, Is. 19. – P. 14687–14696.*

11. *Дмитрах І.М., Сиротюк А.М., Лутицький О.Л. та ін. Порівняльні дослідження руйнування труб під тиском газоподібного водню та чистого метану // Розвідка та розробка нафтових і газових ро-довищ. – 2013. – Т. 49, № 4. – С. 34–44.*

12. *Dmytrakh I.M., Smiyan O.D., Syrotyuk A.M. and all. Relationship between fatigue crack growth behaviour and local hydrogen concentration near crack tip in pipeline steel // International Journal of Fatigue. – 2013. – V. 50. – P. 26–32.*

13. *Сиротюк А.М., Дмитрах І.М. Оцінювання міцності та ризику руйнування трубопроводу за дії воденьвмісних середовищ // Вісник Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут". Серія: «Машинобудування". – 2014. – № 1(70). – С. 130–136.*

14. *Дмитрах І.М., Панасюк В.В. Вплив корозійних середовищ на локальне руйнування ме-талів біля концентраторів напружень. – Львів: Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка, 1999. – 342 с.*

15. *Механіка руйнування та міцність матеріалів [Текст]: довідн. посіб. / За заг. ред. В.В. Панасюка. [Т. 13]: Працездатність матеріалів і елементів конструкцій з гострокінцевими концентраторами напружень / І.М. Дмитрах, Л. Тот, О.Л. Білий та ін.: [за ред. В.В. Панасюка]. – Львів: Сполом, 2012. – 316 с.*

ВИКОРИСТАННЯ ВОДНЮ ЯК ТИМЧАСОВОГО ЛЕГУВАЛЬНОГО ЕЛЕМЕНТУ В ПРОЦЕСАХ СИНТЕЗУ СПЛАВІВ НА ОСНОВІ ЦИРКОНІЮ І ТИТАНУ

Цирконій і титан, метали IV групи таблиці Менделєєва, є стратегічними конструкційними і функціональними матеріалами, які завдяки своїм унікальним фізико-механічним і хімічним характеристикам широко використовуються в різних галузях.

Цирконій, завдяки високій корозійній стійкості, малому поперечному січенню поглинання теплових нейтронів і високим характеристикам міцності та опору повзучості застосовується у ядерній енергетиці для виготовлення оболонок тепловиділяючих елементів (ТВЕЛів) та інших конструкційних елементів ядерних реакторів [1]. Висока корозійна стійкість цирконію в біологічних середовищах і відсутність токсичного впливу на людський організм зумовлює використання цирконієвих сплавів в медицині для виготовлення імплантатів різного призначення. Титан, будучи значно легшим від цирконію, за рядом характеристик є подібним до нього, в першу чергу, це стосується високої міцності і корозійної стійкості титанових сплавів, завдяки чому ці матеріали є незамінними в авіакосмічній техніці, медицині, хімічній промисловості.

Сплави на основі бінарної системи Zr-Ti [2–3] є особливо перспективними медичними матеріалами. Сплави даної системи, додатково леговані ніобієм або танталом, які стабілізують високотемпературну ОЦК β-фазу при кімнатній температурі, є не тільки біосумісними, але і мають низький модуль Юнга (50–80 ГПа і нижче [2–5]), наближений до модуля Юнга кісткової ткані, що є необхідною умовою для матеріалів, з яких виготовляються медичні імплантати. Крім того, такі специфічні пружні характеристики і висока корозійна стійкість сплавів Zr-Ti є перспективними для виготовлення з них пружних елементів для різних галузей техніки.

З іншого боку, висока активність поверхні цирконію і титану до кисню ускладнює металургійні процеси отримання сплавів з цих металів, ведучи до їх значної вартості. Традиційні металургійні методи отримання цирконієвих і титанових сплавів і виробів з них включають багатостадійний переплав зливків, їх термічну та термомеханічну обробку, тому є технологічно складними і енерговитратними, а суттєві втрати матеріалу (до 90%) при переробці зливків у вироби необхідної форми значно підвищують собівартість кінцевого продукту. Вказана важлива проблема вимагає розробки нових методів виготовлення цих сплавів і виробів з них для одночасного забезпечення високих комплексів характеристик та суттєвого зниження собівартості їх отримання. Перспективним шляхом вирішення даної проблеми є порошкові технології виготовлення сплавів із залученням водневого впливу на матеріал. Раніше було показано [6–8], що виготовлення титанових сплавів різного хімічного складу з багатокомпонентних сумішей на основі порошку наводненого титану (гідриду титану) дає ряд переваг у порівнянні з використанням традиційного титанового порошку, забезпечуючи досягнення помітно вищих фізико-механічних характеристик отриманих сплавів. Водень в такому підході є тимчасовою легувальною домішкою до титану, впливаючи на фазовий склад і фізико-механічні властивості металу на стадії підготовки порошку і початкових стадій спікання, а після необхідного впливу водень видаляється з матеріалу в процесі високотемпературного синтезу сплавів у вакуумі. Механізми позитивного впливу водню на процеси твердофазного спікання і хімічної гомогенізації порошкових систем під час формування титанових сплавів детально розглянуто в [7–8]. Водень, що виходить з металу, активує дифузійні процеси в порошкових системах і очищає поверхню титану від домішок кисню, хлору і вуглецю.

Враховуючи той факт, що цирконій і титан мають подібні бінарні фазові діаграми з воднем і подібну кінетику взаємодії з ним, аналогічний підхід з використанням наводнених порошків цирконію потенційно може бути застосований і для створення цирконієвих сплавів та сплавів на основі бінарної системи Zr-Ti з характеристиками, достатніми для практичного використання цих матеріалів. Крім того, цей підхід є перспективним з практичної точки зору для переробки відходів цирконієвого виробництва шляхом їх наводнення, подрібнення наводнених матеріалів в порошки і використання цих порошків для отримання цирконієвих сплавів і виробів. Для реалізації даної ідеї необхідно було встановити основні закономірності процесів, що відбуваються при наводненні і зневодненні цирконію, та вплив цих процесів на формування цирконієвих сплавів з наводнених порошків, що і було **метою даного дослідження.** В роботі встановлено загальний потенціал використання водню як тимчасового легувального елементу до цирконію і титану в процесах отримання сплавів на основі цирконію і системи Zr-Ti з необхідними характеристиками з порошків гідридів цих металів.

Матеріали і методи досліджень

В якості стартового матеріалу в роботі використовували прутки йодидного цирконію діаметром 18 мм, які наводнювали в лабораторних умовах до максимальної концентрації 1.9 мас.% H шляхом витримок в атмосфері водню при температурах в інтервалі 400–750 °C. Крім того, використо-

вували титанову губку марки ТГ-110, наводнену до концентрації 3,5% Н, виробництва Запорізького титано-магнієвого комбінату. Наводнені цирконій і титан подрібнювали в порошки необхідної дисперсності в планетарному млині.

Отримані наводнені порошки цирконію використовували як для отримання масивного технічно чистого цирконію, так і в суміші з іншими порошками (наводнений титан, ніобій, олово у відповідних пропорціях) – для синтезу бінарних Zr-40Ti, Zr-1Nb, Zr-1,5Sn (мас.%) та потрійних сплавів 59,5Zr-19Ti-21,5Nb і 35Zr-39,5Ti-25,5Nb. В роботі використовували відсіяні розмірні фракції усіх порошків не більше 100 мкм, за винятком частинок олова, розміри яких не перевищували 200 мкм. Сплав Zr-40Ti є модельним, на прикладі якого визначали закономірності впливу водню на процеси спікання порошків, сплави Zr-1Nb і Zr-1.5Sn використовуються в ядерній енергетиці, а сплави потрійної системи Zr-Ti-Nb є низькомодульними композиціями [4–5], перспективними для виготовлення медичних імплантатів, а також пружних елементів. Для визначення ролі водню в процесах спікання, в окремих експериментах для порівняння наводнений порошок цирконію визначених розмірів попередньо дегідрували, і з отриманого таким чином порошку цирконію спікали масивний цирконій та сплав Zr-40Ti.

Порошки або їх суміші пресували при кімнатній температурі при тисках 320–960 МПа в циліндричні (діаметр 10 мм, висота 10 мм) та прямокутні (65×10×10 мм) зразки, які надалі нагрівали у вакуумній печі (стартовий рівень вакууму ~10^{-3} Па) з швидкістю 10°С/хв до температур 1250–1350 °С із подальшою ізотермічною витримкою 4 год для одночасного проведення дегідрування, спікання частинок і формування хімічно і мікроструктурно однорідних сплавів в єдиному циклі. Фазовий склад матеріалу визначався методом рентгенівського дифракційного аналізу з використанням випромінювання Cu K_{α}. Фазові перетворення при десорбції водню з гідриду цирконію досліджено методами високотемпературного рентгенівського аналізу, об'ємні ефекти при десорбції водню та температурні інтервали десорбції – методом високотемпературної дилатометрії і мас-спектрометрії. Структура матеріалу досліджувалась методами оптичної та скануючої електронної мікроскопії. Густину зразків визначали гідростатичним методом. Випробування на розтяг отриманих сплавів проводили при кімнатній температурі для визначення механічних характеристик. Вміст водню і кисню в сплавах визначали за допомогою газоаналізатора ELTRA OH900.

Результати та їх обговорення

Фазові перетворення і об'ємні ефекти при зміні концентрації водню в цирконії

Для розробки фізичних основ використання наводненого цирконію в процесах синтезу сплавів методом твердофазної дифузії необхідно знати такі особливості процесів гідрування і дегідрування як послідовність змін фазового складу при зміні концентрації водню в металі, температурні інтервали і кінетику цих процесів, а також об'ємні ефекти, пов'язані із фазовими перетвореннями в матеріалі.

Насичення металу воднем складається з таких фізичних процесів як дифузія водню в газовій фазі, фізична адсорбція молекул на поверхні металу, дисоціація молекул на атоми (хімічна адсорбція), перехід атомів в поверхневий шар металу і наступна дифузія атомарного водню вглиб кристалічної гратки. При десорбції водню з металу ці процеси протікають у зворотному порядку. Найбільш повільним з цих процесів є дифузія водню в кристалічній гратці, тому саме вона і визначає загальну кінетику процесу сорбції /десорбції водню.

В результаті експериментів з наводнення йодидного цирконію було встановлено оптимальні параметри процесу, такі як парціальний тиск водню, температура та час витримки металу в атмосфері водню, що дозволили отримати наводнений матеріал заданого фазового складу. При тиску водню 20–30 кПа в температурному інтервалі 750–500 °С протягом 2–3 годин отримано однофазні гідриди цирконію з ε ГЦТ граткою, в якій концентрація водню складає 1,8–1,9% (тобто близька до стехіометрії ZrH_2) та з δ ГЦК граткою (концентрація водню в межах 1,7/01,8% згідно фазової діаграми, рис. 1), а також двофазний α+ δ матеріал з нижчою концентрацією водню. Отримані гідриди значно відрізняються від цирконію не тільки типом кристалічної гратки, але і фізико-механічними характеристиками (таблиця 1).

Крихкість і знижена міцність наводнених матеріалів дає дві переваги: по-перше, дозволяє легко їх подрібнювати до необхідних розмірів порошкових частинок. По-друге, такі механічні характеристики ведуть до додаткового подрібнення порошків під час їх пресування, завдяки чому можна досягти менших розмірів вихідних пустот між частинками і більших рівнів густини при їх спіканні. Для подальших досліджень було обрано порошки ε гідриду цирконію з вмістом водню 1,8–1,9%. Що стосується наводненого титану, використаного в роботі (3,5% Н), то він мав однофазну структуру δ ГЦК гідриду.

При отриманні сплавів цирконію з наводнених порошків саме стадія десорбції водню з них при вакуумному нагріванні має визначальний вплив на формування фазово-структурних станів сплавів і досягнення їх необхідних механічних характеристик. Тому детально було досліджено процеси, що відбуваються при вакуумному нагріванні гідриду цирконію і порівняно їх особливості з раніше встановленими [7] особливостями процесів, що відбуваються при нагріванні гідриду титану.

Десорбція водню з порошкового гідриду цирконію при його вакуумному нагріванні починається при температурах близько 300 °С, але температурний інтервал активного розвитку цього процесу і його завершення визначається баричними умовами в камері нагрівання і швидкістю нагріву, тому завершення процесу десорбції в різних умовах може відбуватися як при досить низьких температурах (550–600 °С), так і при досягненні температури спікання, протягом ізотермічних витримок при 1350 °С. Слід зазначити, що в аналогічних баричних і термокінетичних умовах нагрівання десорбція водню з гідриду титану завершується при температурах на 150-200°С нижчих, ніж для гідриду цирконію.

Десорбція водню при нагріванні порошкових пресовок гідриду цирконію викликає послідовність фазових пе-

ретворень в матеріалі, які якісно є подібними тим, що спостерігали методами *in situ* високотемпературного рентгенівського аналізу при нагріванні гідриду титану [7]. При зниженні вмісту водню в кристалічних гратках обидва гідриди поступово перетворюються в метали, при цьому для гідриду цирконію спостерігали фазові перетворення ε(ГЦТ)→δ(ГЦК)→β(ОЦК)→α(ГЩУ), рис. 1. В той же час, температурні інтервали цих фазових перетворень, так само як і процесу десорбції водню, для цирконію є вищими на 150–200 °С, ніж для титану. По завершенні процесу десорбції з цирконію і титану формуються зневоднені металеві матриці з концентрацією водню менше 0,01% в цих металах.

Зниження концентрації водню в кристалічній гратці цирконію в процесі десорбції веде до значних об'ємних ефектів (усадки матеріалу, рис. 2) внаслідок різниці в густині гідриду і чистого металу (таблиця 1), подібні об'ємні ефекти спостерігали і при нагріванні гідриду титану [7]. По завершенні десорбції водню (приблизно з 800°С) зменшення лінійних розмірів цирконієвих і титанових пресовок відбувається подібним чином внаслідок розвитку процесів спікання частинок. При цих спільних рисах, дилатометричні криві нагрівання пресованих порошків гідридів цирконію і титану мають і суттєву відмінність (рис. 2), яка проявляється в помітному збільшенні лінійних розмірів (розпуханні) пресовок гідриду цирконію на початковій стадії десорбції водню з появою на дилатометричній кривій характерного «горба». Причиною такого ефекту є накопичення в спресованих частинках гідриду цирконію значної пружної енергії, і релаксації спресованої системи в процесі нагрівання під час десорбції водню. Накопичена в спресованих порошках пружна енергія пропорційна модулю Юнга, який суттєво вищий для гідриду цирконію (125–135 ГПа [9]), ніж для інших матеріалів, зображених в таблиці 1, в тому числі гідриду титану. Сили зчеплення між крихкими частинками гідриду цирконію є достатніми при кімнатній темпера-

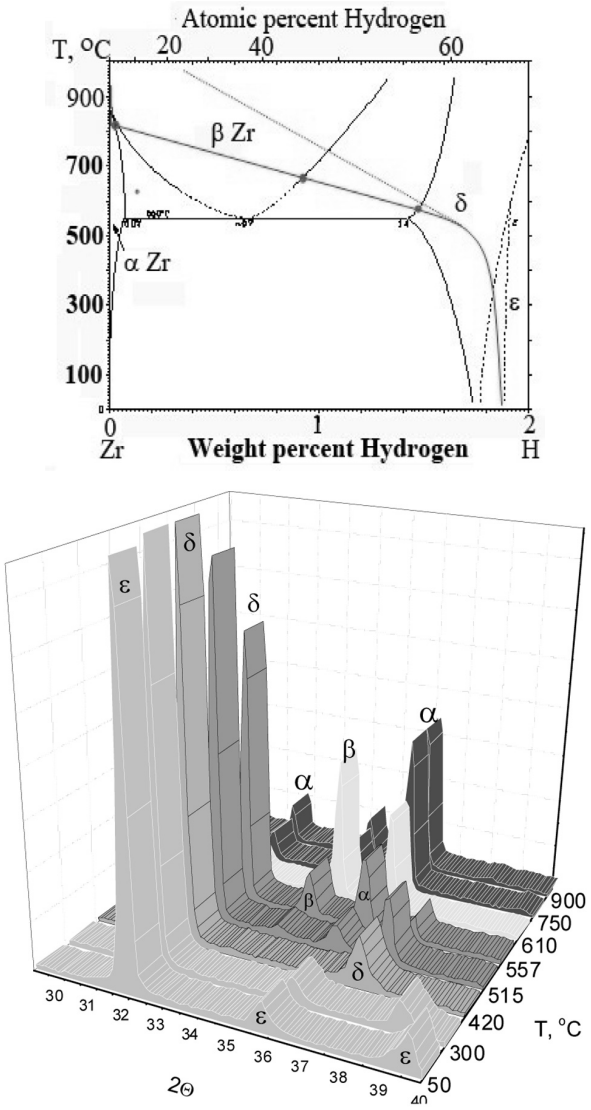


Рис. 1. Фазова діаграма цирконій-водень та шлях перетворення гідриду цирконію в цирконій при нагріванні (зліва) за даними високотемпературного рентгенівського аналізу (справа).

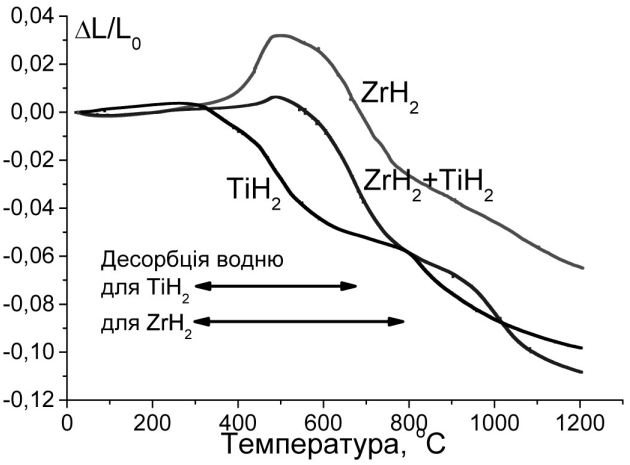


Рис. 2. Дилатометричні криві нагрівання спресованих порошків гідриду цирконію, гідриду титану (за даними [7]) та їх суміші (склад суміші відповідає сплаву Zr-40Ti). Стрілками показані температурні інтервали десорбції водню для обох гідридів.

Таблиця 1.

Порівняння основних характеристик цирконію, титану і їх гідридів [9, 10]

	Технічно чистий цирконій	Гідрид цирконію*, ZrH_2	Технічно чистий титан	Гідрид титану
Тип кристалічної гратки	ГЩУ	δ – ГЦК, ε – ГЦТ	ГЩУ	δ – ГЦК, ε – ГЦТ
Вміст водню (мас %)	–	1,7–2,1	–	3,0–4,0
Густина (г/см^3)	6,49	5,63–5,62	4,51	3,75–3,90
Міцність $\sigma_в$,МПа	220	150	400–550	250–150
Пластичність, %	До 43	0	15–45	0–3 (на стиск)
Модуль Юнга, ГПа	95	125–135	110	40–50

*Для обох гідридів властивості змінюються в залежності від вмісту в них водню.

турі і при нагріванні до 300 °С, але далі об'ємні ефекти термічного розширення і, навпаки, стиснення частинок внаслідок початку виходу водню порушують зчеплення між ними. Як результат, накопичена в спресованій системі частинок пружна енергія вивільняється з утворенням мікротріщин та збільшенням пустот в пресовках, що і спричиняє появу «горба» на дилатометричних кривих. Певну роль в цьому процесі може грати і створення тиску водню в мікрополостях між спресованими частинками, який розсуває їх. В протилежність, такий дилатометричний ефект відсутній для гідриду титану, модуль Юнга якого (таблиця 1), і, відповідно, накопичена в пресовках пружна енергія, є значно меншими. Утворення мікротріщин в об'ємі пресовок гідриду цирконію внаслідок цього ефекту заважає досягненню при спіканні рівнів густини, близьких до теоретичних значень, але вплив цього негативного явища мінімізується або зменшенням розмірів частинок гідриду цирконію (40 мкм і менше), що зменшує розміри мікротріщин і пустот між частинками, такі пустоти легко заліковуються при досягненні високих температур; або додаванням до гідриду цирконію порошків гідриду титану (рис. 2), ніобію або олова при синтезі відповідних сплавів. Такі прийоми забезпечують досягнення при спіканні рівнів густини, близьких до теоретичних значень, про що сказано нижче.

Вплив водню на процеси спікання

Порівняльні експерименти із пресування та спікання в аналогічних умовах при 1250 °С порошків гідриду цирконію та ненаводненого цирконію однакової дисперсності довели, що спікання гідридного порошку, поєднане в єдиному термічному циклі із практично повним видаленням водню з матеріалу, забезпечує досягнення вищих рівнів густини отриманого технічно чистого цирконію, ніж спікання порошку цирконію (рис. 3, криві 1, 2). При спіканні гідриду досягається густина 6,33–6,36 г/см^3 (тобто більше 98% від теоретичного значення густини цирконію), а при спіканні порошку цирконію – лише 5,9–6,3 г/см^3. Отже, водень забезпечує активацію процесів спікання гідриду цирконію, так само, як і гідриду титану [7].

Подібність процесів, що відбуваються при нагріванні гідридів цирконію і титану (десорбція водню, пов'язані з нею фазові перетворення та об'ємні ефекти), свідчить, що і причини інтенсифікації спікання обох наводнених порошків є аналогічними. Інтенсифікація спікання є наслідком активації дифузійних процесів в присутності водню завдяки: проходженню фазових перетворень гідрид→метал і об'ємних ефектів при зниженні концентрації водню, що суттєво збільшує дефектність кристалічної структури зневодненої металевої матриці [11], а також підвищеної концентрації рівноважних вакансій навіть при незначному вмісті водню в кристалічній гратці різних металів [12].

Позитивний вплив водню на активацію спікання спостерігається і на прикладі синтезу сплаву Zr-40Ti. Сплав, отриманий спіканням суміші двох гідридів, досягав помітно вищих рівнів густини (близько 98–98,5% від теоретичного значення) в усьому інтервалі тисків компактування 320–960 МПа (рис. 3, криві 3–4), ніж той же матеріал, отриманий спіканням в аналогічних умовах суміші цирконію з порошком гідриду титану. Тобто синтергетичне використання порошків двох гідридів помітно підсилює вплив водню на активацію спікання порошкових систем у порівнянні з використанням лише одного наводненого порошку.

Найбільш інтенсивна стадія десорбції водню і завершення цього процесу для гідриду цирконію відбувається при дещо вищих температурах, ніж для гідриду титану. Тому для цирконію позитивний вплив водню на систему порошкових частинок продовжується до вищих температур, ніж для титану, сприяючи активації дифузійних процесів, які визначають не тільки спікання частинок, але і хімічну гомогенізацію порошкових сумішей. Експерименти з нагрівання гідридних сумішей до різних температур показали, що хімічна гомогенізація в таких системах розвивається з підвищенням температури досить швидко завдяки активованому стану цирконієвих і титанових частинок, утворених в результаті перетворення відповідних гідридів. Вже в процесі неперервного нагрівання порошкової суміші двох гідридів з швидкістю 10°/хв. до 1000 °С, тобто до температури при якій в даних умовах практично завершується десорбція водню з обох гідридів, хімічна гомогенізація розвивається настільки, що замість суміші частинок цирконію і титану утворюється бінарний сплав Zr-Ti з різною локальною концентрацією елементів.

Ще однією причиною активації дифузії між частинками, і, відповідно, прискорення їх спікання, є відновлення воднем поверхневих оксидних плівок, які перешкоджають дифузії. Водень, який у високоактивному атомарному стані знаходиться в кристалічній гратці металів, виходячи на їх поверхню, має значно вищий потенціал для очищення металів від ряду домішок, ніж водень в звичайному молекулярному стані. Зокрема, доведено відновлення атомарним воднем плівок TiO_2 на поверхні частинок гідриду титану з утворенням водяної пари, яка виділяється з порошкових пресовок [7–8], цей процес до того ж знижує вміст кисню в спечених титанових сплавах. Завдяки впливу водню вміст кисню в різних спечених титанових сплавах складав 0.13–0,20% [8], що є на допустимому

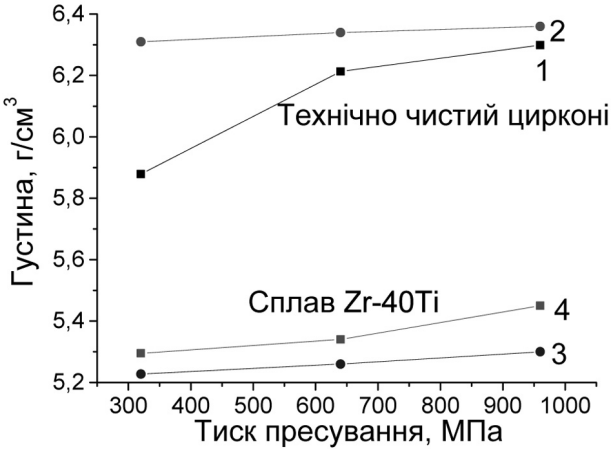


Рис. 3. Густина після спікання у вакуумі при 1250 °С порошкових пресовок: 1 – цирконій, 2 – гідрид цирконію, 3 – суміш порошків цирконію і гідриду титану, 4 – суміш гідриду цирконію та гідриду титану.

рівні для титану (0,2%). Враховуючи вищу активність цирконію, ніж титану, до кисню, відновлювальний потенціал атомарного водню щодо поверхневих плівок ZrO_2 однозначно ще не встановлений, але при нагріванні гідриду цирконію також експериментально зафіксовано виділення водяної пари одночасно із десорбцією водню. Це свідчить, що в любому випадку, той водень, що виділяється з гідриду цирконію, буде давати певний очисний вклад, хоча б очищаючи інші, крім цирконію, компоненти суміші. Незважаючи на те, що вміст кисню в спечених сплавах цирконію був в межах 0,20–0,30% (тобто вищим, ніж в сплавах титану), такий вміст є порівняним з допустимими нормами для деяких цирконієвих сплавів (гранична допустима межа складає від 0,09–0,16% [13] до 0,25–0,3%, [14]).

Що стосується кінцевого вмісту водню в матеріалах, спечених з гідридних порошків, то в процесі високотемпературних витримок у вакуумі він знижувався нижче гранично допустимого рівня як для титану (0,01%), так і цирконію (0,005%), складаючи не вище 0,003%. Це дозволяє позбутися негативного впливу водню на механічні характеристики кінцевих виробів, уникнувши відомої проблеми «водневої крихкості».

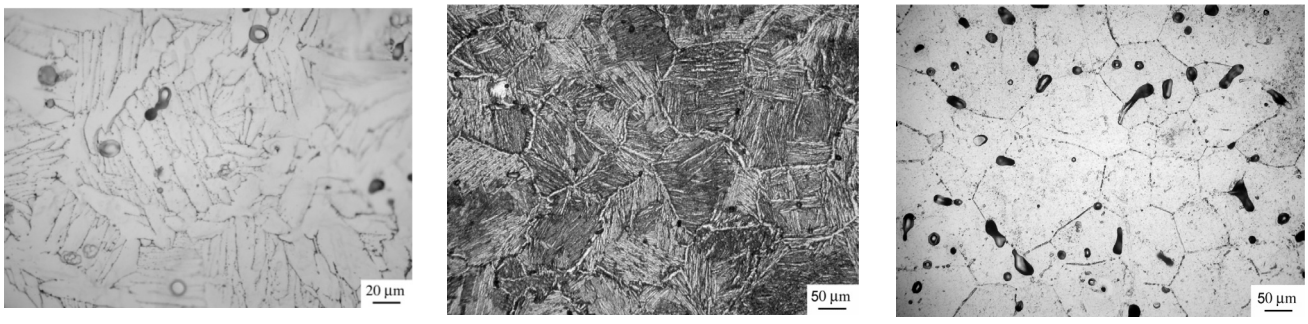
Мікроструктура і механічні властивості сплавів

Враховуючи встановлену перевагу використання гідриду цирконію над порошком цирконію в активації дифузійних процесів при спіканні і формуванні сплавів, саме гідрид цирконію було задіяно для отримання сплавів. Проведені експерименти дозволили встановити оптимальні температурно-часові режими нагрівання в залежності від хімічного складу порошкових сумішей; такі режими забезпечили проведення десорбції водню, а також спікання і досягнення повної хімічної і мікроструктурної однорідності отриманих сплавів. Типові мікроструктури деяких сплавів наведено на рис. 4. Відносна густина і механічні властивості отриманих матеріалів наведені в таблиці 2.

Критерієм можливості практичного використання сплавів, створених за даною технологією з використанням гідридних порошків, є їх достатній комплекс механічних характеристик. Достатньо високі для практичного застосування механічні властивості сплавів, створених даним методом з гетерогенних порошкових сумішей, досягаються за умови отримання при спіканні повної хімічної і мікроструктурної однорідності, густини, максимально наближеної до теоретичних значень (на рівні 97% і вище), та збереження на допустимому рівні кінцевого вмісту сторонніх домішок (в тому числі, водню, а також кисню, вуглецю, тощо). Важливим для високого балансу міцності і пластичних характеристик є також збереження досить дисперсних розмірів зерен (100–160 мкм, рис. 4). Присутність в матеріалах незначної об'ємної частки пор (близько 2%) гальмує рух границь зерен, що перешкоджає активному росту зерен при тривалому спіканні в однофазній в області цирконію. Така кількість пор помітно не знижує комплекси механічних властивостей на розтяг отриманих матеріалів (таблиця 2), які є на рівні властивостей відповідних сплавів, отриманих традиційним методом литва і гарячого деформування зливків [1].

Лише при спіканні потрійних сплавів системи Zr-Ti-Nb зберігається досить значна об'ємна частка пор, зокрема в сплаві 35Zr-39,5Ti-25,5Nb – до 8–9%, що пов'язане з проявом ефекту Френкеля при хімічній гомогенізації таких порошкових сумішей. Оптимізація розмірів порошків, умов їх пресування та підвищення температури спікання з 1250 до 1350 °С з метою знизити об'ємну частку пор принципово не змінює ситуацію, внаслідок чого механічні властивості є дещо зниженими. Це вимагає використання гарячої деформації для підвищення густини обох сплавів системи Zr-Ti-Nb. Після оптимізації режимів прокатки було досягнуто практично безпористого стану, внаслідок чого суттєво підвищилися як характеристики міцності, так і пластичності отриманого матеріалу (таблиця 2, п.7). Додаткова гаряча деформація спечених сплавів може використовуватися при необхідності гарантованого досягнення високого комплексу характеристик міцності і пластичності для виробів, що працюють в умовах критичних навантажень.

Дана технологія, основана на використанні наводнених порошків цирконію для отримання цирконієвих сплавів, може ефективно використовуватися і для переробки відходів цирконієвого виробництва (лом, стружка, губка, тощо) в нові сплави і вироби, що вимагає оптимізації режимів наводнення відходів для отримання заданої і однорідної концентрації водню в них. Гідрування губчатого цирконію і титану зазвичай широко використовується для їх окрихчення і подрібнення з подальшим дегідруванням



а *б* *в*

Рис. 4. Типові мікроструктури спечених матеріалів, отриманих з використанням порошку гідриду цирконію: а – технічно чистий цирконій, б- сплав Zr-1Nb, в- сплав 59,5Zr-19Ti-21,5Nb.

Таблиця 2.

Основні характеристики сплавів, синтезованих при 1250°С , 4 години.

№	Склад, мас.%	Відносна густина, %	$\sigma_{0.2}$, МПа	$\sigma_{в}$, МПа	δ, %
1	Технічно чистий цирконій	97,5	435	495	11,8
2	Zr-40Ti	98	981	1058	8,8
3	Zr-1.5Sn	97,3	475	561	12–13
4	Zr-1Nb	99	512	605	14–19
5	26Zr-55.5Ti-18.5Nb	91	603	630	6,6–8,1
6	51Zr-31Ti-18Nb	94	664	696	4,3–7,8
7	51Zr-31Ti-18Nb (гарячедеформований)	100	930	1135	14,3

при виготовленні порошків цих металів (метод гідрування/дегідрування). При цьому визначальною є дифузія водню в газовій фазі, водень легко проникає по порах в глибину губчастого матеріалу, швидко створюючи необхідний окрихчений стан. В той же час, при переробці масивних відходів цирконієвого виробництва, їх рівномірне насичення воднем на всю глибину є проблемним моментом, визначаючись дифузією водню в кристалічній гратці металу, що вимагає розробки спеціальних режимів гідрування. Розроблена в даному дослідженні методика і режими гідрування зразків масивного цирконію основані на двократному використанні технологічних операцій наводнення і подрібнення для зменшення довжини шляхів дифузії водню в металі. Апробовані і оптимізовані режими дозволяють попередньо насичувати цирконій (або його сплави) воднем під тиском 20–30 МПа до проміжних досить неоднорідних концентрацій, які, втім, достатні для легкого подрібнення масивного матеріалу (наприклад, прутків діаметром 18 мм) на шматки розмірами 5–10 міліметрів і менше. Після подрібнення, при повторному наводненні досягається однорідний розподіл водню в металі і вищі концентрації, що відповідають однофазним гідридам цирконію (1,7–2,0%). Така методика подвійного наводнення забезпечила отримання порошків гідриду цирконію заданої дисперсності (<100 мкм) з цирконієвих відходів і зливків товщиною до 30–40 мм. Показано, що отримані таким чином порошки гідриду цирконію можуть успішно використовуватися для спікання і виготовлення виробів з цирконієвих сплавів.

Висновки

– Розроблено основи нового підходу для отримання цирконієвих сплавів із високими фізико-механічними характеристиками з наводнених порошків цирконію, використовуючи водень як тимчасовий легувальний елемент для необхідного впливу на властивості металу.

– Встановлено термобаричні умови, що дозволяють насичувати цирконій воднем до заданої концентрації, формуючи однофазні гідриди цирконію, та умови, що забезпечують наступне видалення водню з матеріалу до практично нульових концентрацій. Встановлено послідовність фазових перетворень при десорбції водню з гідриду цирконію та особливості об'ємних ефектів при цьому.

– Фазові перетворення і процеси, що відбуваються при вакуумному нагріванні гідридів цирконію і титану, є подібними. Водень як тимчасовий легувальний елемент до металів, підвищує дефектність кристалічної структури при перетворенні гідрид-метал і активує дифузію в порошкових системах, інтенсифікуючи спікання, та сприяє зниженню вмісту домішок в кінцевих сплавах.

– Спіканням порошкових сумішей на основі гідридів цирконію і титану отримано однорідні сплави з малою часткою залишкових пор; сформовані структурні стани сплавів мають високі комплекси механічних характеристик, порівняних з властивостями відповідних сплавів, отриманих традиційними методами литва і кування.

– Розроблено новий метод переробки відходів цирконієвого виробництва, який полягає в наводненні відходів до заданої концентрації, виготовлення наводнених порошків, та їх використання для отримання сплавів цирконію і виробів з них.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. С.Ю.Заводчиков, Л.Б.Зуев, В.А.Котрехов. Металловедческие вопросы производства изделий из сплавов циркония // Новосибирск: «Наука», 2012. – 256 с.

2. M. Niinomi. Recent research and development in titanium alloys for biomedical applications and healthcare goods // Science and technology of Advanced Materials. – 2003. – 4. -P. 445-454.

3. M. Niinomi. Biologically and Mechanically Biocompatible Titanium Alloys. // Materials Transactions. – 2008. – Vol. 49, No. 10. – p. 2170-2178

4. Скиба И.А., Карасевская О.П., Мордюк Б.Н, Марковский П.Е., Шиванюк В.Н. Влияние инициируемого деформацией β → ω превращения на механическое поведение β-сплавов титана и циркония. // Металлофизика и новейшие технологии. – 2009. – Т.31, №11. – с.1573-1586.

5. A.N.Timoshevskii, S.Yablonovskyy, O.M.Ivasishin. First-principles calculations atomic structure and elastic properties of Ti-Nb alloys. // Functional Materials. – 2012. – 19, № 2. – С. 266-271.

6. О.М. Ивасишин, Д.Г. Саввакин, К.А. Бондарева и др. Производство титановых сплавов и деталей экономичным методом порошковой металлургии для широкомасштабного промышленного применения. / // Наука та інновації. – 2005. – №2. – С.45-57.

7. О.М. Ивасишин, Д.Г. Саввакин, Н.М. Гуменяк. Дегидрирование порошкового гидрида титана и его роль в активации спекания. // Металлофизика и новейшие технологии. – 2011. – Т.33, №7. – С. 899-917.

8. O.M. Ivasishin, D.G. Savvakin, M.M. Gumenyak, A.B. Bondarchuk. Role of surface contamination in titanium PM. // Key Engineering Materials. – 2012. – V.520. – P.121-132.

9. S. Yamanaka, K. Yoshioka, M. Uno, M. Katsura, H. Anada, T. Matsuda, S. Kobayashi. Thermal and mechanical properties of zirconium hydride. // Journal of Alloys and Compounds. – 1999. – v. 293–295. – p.23–29.

10. D.Setoyama, J. Matsunaga, H. Muta, M. Uno, S. Yamanaka. Mechanical properties of titanium hydride. // Journal of Alloys and Compounds. – 2004. – v.381. – p. 215–220.

11. Гольцов В.А., Тимофеев Н.И., Мачикина И.Ю. Явление фазового наклепа в гидридообразующих металлах и сплавах // ДАН СССР. – 1977.- Т.235, №5. – С.1060-1063.

12. Fukai Y. Formation of superabundant vacancies in M–H alloys and some of its consequences: a review. // J. Alloys and Compounds. – 2003. – Vol. 356–357. – P. 263–269.

13. ASTM Specification B811-02.

14. ASTM Specification B752, Grades 702C and 705C.

ОКСИДНІ НАНОМАТЕРІАЛИ ДЛЯ КОМПОНЕНТІВ ПАЛИВНИХ КОМІРОК

Забруднення навколишнього середовища є у наш час однією з ключових проблем людства. Парниковий ефект, смог, шкідливі викиди в атмосферу та озонові діри – це те, що поступово знищує наш світ. Найбільший вклад у забруднення навколишнього середовища вносять енергетика і транспорт. Викиди шкідливих компонентів виникають у результаті горіння палива у двигунах внутрішнього згорання та у топках теплових станцій [1-3]. Тому використання альтернативних джерел енергії є безумовною необхідністю сьогодення. У країнах Європи, США та Китаї такі роботи проводяться в останні 10–15 років. Так, в Данії та Германії у 2014 році було вироблено, відповідно, 39 та 25% від споживаної у країні електроенергії за рахунок альтернативних джерел енергії. [4]. Ці успіхи досягнуто завдяки державній підтримці та великим інвестиціям у альтернативну енергетику. В Україні, нажаль, рівень виробництва електроенергії за рахунок альтернативних джерел не перевищує 1% [5], до того ж ця електроенергія переважно виробляється на основі енергії вітру та сонця, тобто на стаціонарних електростанціях, які неможливо використати на транспорті і у портативному застосовуванні. Разом з тим відомі й інші способи перетворення енергії, наприклад, електрохімічний, який практично позбавлений зазначених недоліків. При використанні електрохімічного способу перетворення енергії здійснюється в твердотільних паливних комірках. Розробки у цьому напрямку в останні роки активно проводяться у всьому світі і, безумовно, зараз особливо важливі для України.

Розвиток технологій створення паливних елементів йде в декількох напрямках [1–3, 6–8]: це створення стаціонарних електростанцій на паливних елементах як для централізованого, так і для децентралізованого енергопостачання, енергетичних установок транспортних засобів, а також джерел живлення різних мобільних пристроїв. Центральне місце займає паливна комірка (ПК) – тришаровий елемент із необхідною сукупністю властивостей, які дозволяють їй функціонувати за призначенням – забезпечувати каталітичні реакції розкладання газоподібного палива та окислювача на поруватих електродах і іонну провідність крізь газощільний електроліт. Один з основних недоліків паливних елементів на сьогоднішній день – складність процесів виготовлення елементів із стабільними властивостями і їх висока вартість.

В усіх типах ПК особливе значення має рівень іонної провідності твердого оксидного електроліту. Вибір типу матеріалу електроліту залежить від характеристик матеріалу, їх стабільності в умовах експлуатації і від складності технології виготовлення багатошарової паливної комірки, що в кінцевому підсумку визначає його вартість [1, 2]. Електроліти на базі двоокису цирконію, хоча і програють по рівню іонної провідності системам на основі окису церію [3, 10], але їх визнають самими багатообіцяючими кандидатами для комерційних паливних елементів з точки зору стабільності їх властивостей та низький вартості [9]. З п'ятнадцяти світових фірм, які проводять виготовлення та тестування модулів паливних елементів чотирнадцять використовують матеріали на основі двоокису цирконію легованого ітрієм [10]. До того ж завдання програми «Водень в альтернативній енергетиці та новітніх технологіях» передбачало: «…розробити нові високоефективні функціональні та конструкційні матеріали для високотемпературних оксидно-керамічних ПК. Розробити моноблочні керамічні паливні комірки на основі ZrO_2 та покращених електродних матеріалів…».

Підвищення іонної провідності матеріалу електроліту є однією з основних задач, рішення якої приведе до масового використання паливних елементів. Іншою важливою задачею є виготовлення ефективних електродів для ПК. Це пов'язано із виконанням ними функцій конструкційного елементу та, одночасно, каталітичних функцій по розкладанню газів. Тобто електроди повинні мати достатню поруватість, щоб забезпечити велику каталітичну поверхню та мати достатню міцність та стабільність комірки у робочих умовах. Одночасно повинні бути вирішені питання розробки достатньо дешевої технології виготовлення матеріалів та деталей ПК з низькою температурою спікання, які б задовольняли необхідним умовам по газощільності, міцності, довгочасової стабільності при підвищенні або незмінності електрофізичних характеристик. Використання нанопорошків та наноматеріалів при виготовленні ПК має під собою як наукове, так і технологічне обґрунтування. Так, використання наноматервалів для виготовлення електродів повинно підвищити каталітичні властивості аноду та катоду, а використання нанопорошків повинно забезпечити одержання щільного матеріалу електроліту при зниженій температурі спікання. Тому в створенні паливного елементу на перше місце виходять технології виробництва відповідних оксидних наноматеріалів та роботи з нанопорошками по виготовленню складної конструкції паливної комірки, яка складається з шарів різноманітних по хімічному складу та ступеню поруватості матеріалів. Виходячи з вищезазначеного, ціллю роботи було встановлення закономірностей явищ та процесів, що мають місце при виготовленні шаруватих багатокомпонентних оксидних наноматеріалів для створення паливної комірки та дослідження впливу хімічного складу матеріалів на

фізико-механічні та електрофізичних властивості компонентів паливної комірки. У практичному аспекті належало розробити необхідні технологічні прийоми та методи для виготовлення всіх типів нанопорошків з місцевої сировини для створення паливної комірки, виготовлення багатошарової збірки методом сумісного спікання та виготовлення експериментальних зразків паливних комірок планарного та трубчастого дизайну. Роботи проводились колективом відділу фізичного матеріалознавства ДонФТІ НАН України.

1. Вплив додаткового легування на фізико-механічні та електрофізичні властивості матеріалу електроліту

Високе значення іонної провідності при робочій температурі – це основна характеристика матеріалу електроліту. Щільність електроліту повинна бути близькою до теоретичної, бо другою функцією електроліту є розділення газоподібних палива та окислювача. Тобто електроліт повинен бути газощільним, але при цьому його товщина не повинна бути дуже великою, бо зростання товщини приводить до збільшення опору, та зменшення іонної провідності електроліту. Властивості електроліту та його структура повинні бути стабільними у часі, тобто під час роботи електрофізичні покажчики не повинні змінюватися. Також не повинна проходити деградація матеріалу, яка може приводити до порушення газощільності.

Багатокомпонентне легування є одним з провідних методів впливу на іонну провідність електроліту та роботи у цьому напрямку продовжуються вже більше 20 років. Але методи додаткового легування та його вплив на властивості матеріалу розглядались для досить крупних порошків і використання цих технологій для нанопорошків без суттєвого корегування неможливо. На наш погляд введення додаткового легуючого елементу у базову систему на основі легованого діоксиду цирконію переслідує наступні цілі: поліпшення процесу спікання матеріалу електроліту і формування газощільного шару; формування необхідної структури кераміки, її хімічного та фазового складу та поліпшення електрофізичних властивостей матеріалу електроліту.

1.1. Синтез нанопорошків

Для виготовлення матеріалу електроліту необхідно було повести синтез різнотипних оксидних нанопорошків з багатокомпонентним легуванням. За основу методу синтезу було взято запатентований метод [11], що базується на методі сумісного осадження. Особливістю цього методу є можливість рівномірно розподілити невеликі кількості домішки у об'ємі матеріалу, велика технологічність методу та низькі витрати на виробництво. Цей метод виготовлення нанопорошків вже було апробовано при виготовленні керамічних та композиційних нанопорошків для отримання технічної кераміки.

Виготовлення нанопорошків для електроліту на основі системи $ZrO_2 – Y_2O_3$ та нанопорошків з додатковим легуванням оксидами Dy, Sm, La, Al, Fe, Cr та іншими здійснювалося методом сумісного осадження гідроксидів з хлорнокислої солі цирконію $ZrOCl_2*6H_2O$ і азотнокислих солей Y(NO3)3 та інших легуючих елементів, узятих в стехіометричному співвідношенні, водним розчином аміаку при водневому показнику pH > 9 [12]. Осад багато разів промивався для видалення побічних продуктів реакції. Сушіння гідрогелю проводилось на повітрі в НВЧ печі до закінчення зміни маси зразка [13]. Джерелом НВЧ коливань служив магнетронний генератор з випромінюваною в камеру потужністю 700 Вт, що працює на частоті 2450 МГц. Термічна обробка порошків проводилася при температурах 700 та 1000 °С протягом 2 годин. Електронно-мікроскопічне зображення нанопорошків двооксиду цирконію із домішками Eu_2O_3 та Cr_2O_3 показано на (рис. 1).

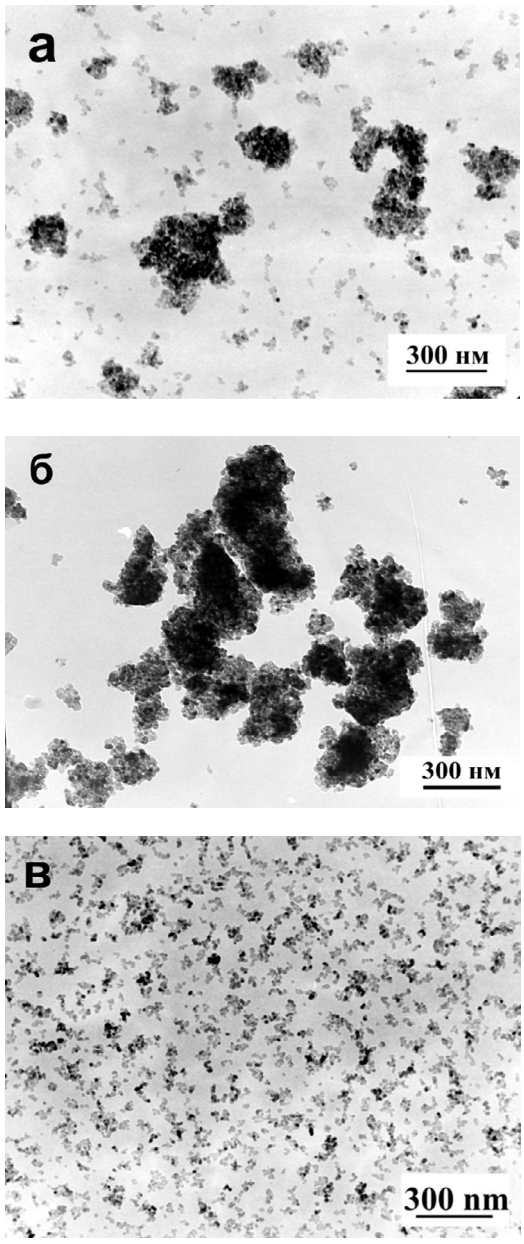


Рис. 1. Вплив легування окислами Eu_2O_3 (б) та Cr_2O_3 (в) на структуру нанопорошків ZrO_2-Y_2O_3 (а) для електроліту ПК. Температура прожарювання 700 °С.

Як показали дослідження, середній розмір частинок за даними РСА і ТЕМ залежить від типу домішки. Так, при додаванні рідкоземельних елементів розміри частинок, параметри кристалічної гратки та об'єм гратки збільшуються. Додавання окислів алюмінію, заліза та хрому навпаки приводить до зменшення розміру частинок та об'єму кристалічної гратки. Домішки окислів рідкоземельних іонів мають дуже суттєво збільшують агломерацію наночастинок, а домішки окислів алюмінію, заліза та хрому, навпаки, зменшують її (рис.1).Описані спостереження свідчать про велику чутливість поверхневих властивостей наночастинок до легування, що треба брати у рахунок як у процесах спікання, так і при оцінюванні іонної провідності електроліту.

1.2. Дослідження процесу спікання, фізико-механічних та електрофізичних властивостей електроліту.

Отримання спечених зразків керамічних матеріалів проводилось по найпростішій т технологічній схемі – компактування та спікання. Дилатометричні дослідження на дилатометрі DIL 402 PC в діапазоні температур 20–1500 °C дозволили визначити вплив домішок на параметри ущільнення матеріалів. Так встановлено, що домішки CeO_2, Dy_2O_3, Al_2O_3 та Fe_2O_3 приводять до зниження температури максимальної швидкості процесу ущільнення, яка для базової системи з 8 мол% Y_2O_3 відповідала 1265 °C : для випадку системи з CeO_2 зниження було до 1200 °C; для системи з Dy_2O_3 – до 1190 °C; для системи з Al_2O_3 – до 1060 °C; для системи з Fe_2O_3 – до 1025 °C. Навпаки, домішки La_2O_3 та Cr_2O_3 приводять до збільшення температури максимальної швидкості процесу ущільнення, а саме до 1280 °C та 1330 °C відповідно. Також було досліджено вплив тиску компактування та температури спікання на величину ущільнення. Ці величини було використано при аналізі ущільнення матеріалу аноду, адже невідповідність величин ущільнення матеріалів аноду та електроліту при сумісному спіканні, як правило, приводить до руйнування або деформації комірки.

Дослідження фізико-механічних властивостей зразків матеріалів електроліту, які були спечені при температурах 1300–1500 °C показало, що додаткове легування системи $ZrO_2 – Y_2O_3$ іонами Ce, Eu, Gd та Al приводить то збільшення щільності на 7–10%, а іонами La, Dy, Sm, Fe та Cr приводить, навпаки, до її зменшення на 2–11%. Домішки Ce, Eu та Al приводять до збільшення міцності спеченого матеріалу електроліту на 30–50%. Електронно-мікроскопічні дослідження показали, що структура спечених матеріалів потерпає суттєвих змін під впливом домішок. Змінюється як розміри зерен, кількість пор так і тип руйнування матеріалу (рис. 2).

Дослідження електрофізичних властивостей проводилось методом імпедансної спектроскопії в діапазоні температур 250–900 °C та в діапазоні частот від 0,1 Гц до 3 МГц, що дозволяло на годографах імпедансу виділяти вклади об'єму та меж зерна у загальну провідність матеріалу. Обчислення енергії активації показало, що домішки Sm_2O_3 та CeO_2 знижують значення енергії активації з 0,97 еВ до 0,75 та 0,89 еВ, відповідно (таблиця 1). Навпаки, домішки Dy_2O_3 та Fe_2O_3 підвищують енергію активації до 1,04 еВ.

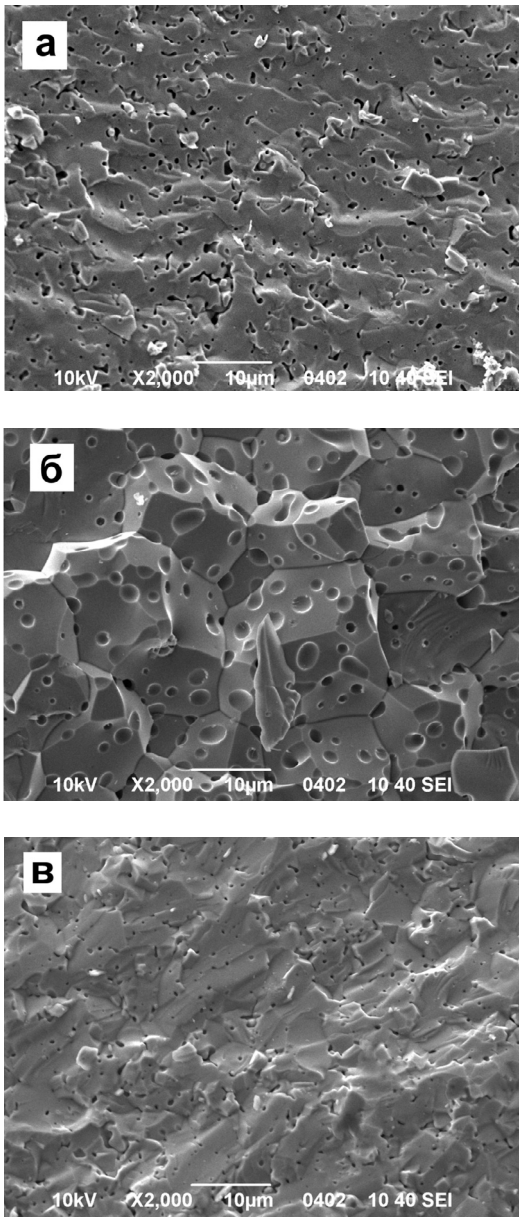


Рис. 2. Вплив легування окислами La_2O_3 (б) та Eu_2O_3 (в) на структуру поверхні руйнування кераміки складу ZrO_2-Y_2O_3 (а) для електроліту ПК. Температура спікання 1500 °C.

Таблиця 1.

Залежність величини енергії активації іонної провідності керамічного матеріалу електроліту по об'єму зерен від типу легуючої домішки

Хімічний склад матеріалу електроліту	Енергія активації провідності по об'єму зерна, еВ
ZrO_2 – 8 мол% Y_2O_3	0,97
ZrO_2 – 6 мол% Y_2O_3+2мол% La_2O_3	0,96
ZrO_2 – 6 мол% Y_2O_3+2мол% Dy_2O_3	1,037
ZrO_2 – 6 мол% Y_2O_3+2мол% Gd_2O_3	1,00
ZrO_2 – 6 мол% Y_2O_3+2мол% CeO_2	0,89
ZrO_2 – 6 мол% Y_2O_3+2мол% Eu_2O_3	0,99
ZrO_2 – 6 мол% Y_2O_3+2мол% Sm_2O_3	0,74
ZrO_2 – 6 мол% Y_2O_3+2мол% Al_2O_3	0,92
ZrO_2 – 6 мол% Y_2O_3+2мол% Cr_2O_3	0,94
ZrO_2 – 6 мол% Y_2O_3+2мол% Fe_2O_3	1,04

Дані по енергії активації по об'єму зерна для матеріалу ZrO_2 – 8 мол% Y_2O_3 добре узгоджуються з літературними даними [1–3, 10]. Одержані результати дають можливість зробити висновки про те, що легування суттєво впливає на іонну провідність та, її величиною можливо керувати в досить широкому діапазоні. Значення опору, що відповідає межам зерна на годографах імпедансу, також залежить від типу домішки. Так домішки Cr_2O_3, CeO_2 та La_2O_3 практично у 2 рази зменшують значення опору, який пов'язано з межами зерен. Слід відзначити, що точне визначення іонної провідності по границях отримати складно через проблему визначення загальної площі та довжини границь зерен.

Аналіз даних імпедансної спектроскопії також показав, що температурна залежність енергії активації носить ступінчастий характер, має ділянки слабкої залежності від температури при відносно низьких (200–300%С) і високих (500–700%С) температурах. При високих температурах вплив домішки менш істотний, а при низьких температурах енергія активації зростає і залишається залежною від змісту стабілізуючої домішки. Перехідна область, в якій енергія активації сильніше залежить від температури, зміщується в зону високих температур із збільшенням вмісту домішки.

2. Оптимізація хімічного складу матеріалу катоду

Катод це поруватий керамічний матеріал на основі манганіту лантану, легованій стронцієм, та іншими елементами (кобальтом, залізом, тощо). Функції катоду – каталітичне розкладання молекули кисню та транспортування іону кисню до електроліту. Тобто поруватість та каталітична активність катоду повинні мати максимальні значення.

Як відомо, зниження робочої температури паливної комірки супроводжується збільшенням втрат на каталітичні реакції і транспортну кінетику у всіх шарах комірки. Особливу занепокоєність викликає катод, який має великий внесок у зниження ефективності комірки при низьких температурах. Існує, таким чином, необхідність покращення технології виготовлення матеріалів для катоду, пошуку та синтезу нових класів матеріалів, які можуть підтримувати високі темпи транспорту кисню навіть при низьких температурах.

Реакції, що відбуваються в матеріалі катоду в процесі роботи паливної комірки, представлені дифузією кисню в простір пор, дисоціацією і дифузією по трифазній границі між газовою фазою, матеріалом катоду і матеріалом електроліту, а потім перенесенням іонів в електроліт.. Тобто величина поверхневого обміну та коефіцієнт дифузії кисню у матеріалі катоду мають першочергове значення при конструюванні матеріалу катоду.

2.1. Синтез нанопорошків.

Для виготовлення катоду було синтезовано два типи матеріалів: на базі традиційного матеріалу з електронною провідністю – $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$ (LSM), та матеріалу із змішаною провідністю – $La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,2}Fe_{0,8}MnO_3$ (LSCF). Зразки нанопорошків манганіту лантану, легованого стронцієм LSM та феріту кобальтиту лантану LSCF було синтезовано за допомогою запатентованого метода, який базується на методі сумісного осадження. При виготовленні порошків у якості початкових реагентів було узято хімічно чисті компоненти відповідно до стехіометрії кінцевого продукту. Осадження проводилось водним розчином гідроксиду натрію. Після фільтрації гидро-гель було висушено в мікрохвильовій печі (2,45 GHz, 600 Wt) до припинення зміни ваги зразка. Для отримання стехіометричних складів оксидів порошки гідроксидів було прожарено при температурах формування 100% фази перовскіту. Для нанопорошку складу LSM мінімальна температура складала 650–700 °С, а для LSCF – 900 °С.

Слід відзначити, що використання технології осадження для виготовлення порошку $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$ дозволяє знизити температури синтезу та покращати однорідність гранулометричного складу кінцевого продукту. Як було показано раніш [14], утворення 100% перовскітової фази проходить при 650 °С в порошку LSM, що було синтезовано за новою технологією і тільки при 850 °С у порошку того ж складу, що було синтезовано методом осадження карбонатів. Цей результат суттєво впливає на гранулометричний склад порошків. У порошках, що синтезуються за традиційною карбонатною технологією, спостерігається утворення бімодального характеру структури порошку манганіту. Перший максимум розподілу спостерігається при розмірах 30 нм, а другий при 150–200 нм. При використанні нової технології фіксується тільки один пік при розмірі частинок 20–30 нм.

Процес змішування порошку катоду складу 50% (ZrO_2 – 8 мол%Y_2O_3)+ 50% $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$ було проведено за допомогою ультразвуку. Ультразвукова обробка порошків проводилася на частоті 22 кГц в режимі кавітації в ультразвуковій камері УЗВ-04 з робочим об'ємом 1000 $см^3$, потужністю 400 Вт. У якості технологічної рідини використовувалась дистильована вода, час обробки 30 хв. Після обробки залишки рідини було висушено в сушильній шафі при 120°С до зупинення втрати маси. Порошок LSCF використався без допоміжних обробок.

2.2. Дослідження електрофізичних параметрів матеріалу катоду на основі манганітів з різним хімічним складом.

Визначення транспортних кінетичних параметрів кисню, таких як коефіцієнт поверхневого обміну і коефіцієнт дифузії кисню має вирішальне значення для реального моделювання катодних реакцій і транспортних процесів у твердооксидному паливному елементі. Для визначення вищевказаних коефіцієнтів найбільш корисним і зручний інструментом є метод релаксації електричної провідності (ECR). Під час ECR-вимірюваннь провідність матеріалу зразка починає релаксувати після збудження, яке змінює його кисневу стехіометрію. Такі миттєві збудження найефективніше досягаються при раптовій зміні парціального тиску кисню у газі, в атмосфері якого знаходиться зразок. Кількість перенесеного кисню, пов'язаного з цим збудженням може бути виміряна за допомогою моніторингу електропровідності як функції часу. Загальний транспорт кисню у такому випадку описується за допомогою глобальних

параметрів переносу кисню, а саме хімічного коефіцієнта поверхневого обміну *k* і коефіцієнта хімічної дифузії *D*. Ці параметри можуть бути отримані за допомогою рішення другого закону Фіка. Безпосередньо вимірювання залежностей електричної провідності як функції часу було зроблено за допомогою методу Ван Дер По [15].

Для вимірювань було виготовлено зразки товщиною 3 мм та діаметром 15 мм, які нагрівали при температурах 800, 850 та 900 °С у муфельній печі у закритій камері. В якості контактів було використано платинові дроти діаметром 0.5 мм та довжиною 15 см. Точкові контакти було виготовлено із застосуванням срібного припою із подальшим відпалом у повітряній атмосфері при температурі 930°С впродовж 2 годин. Камера продувалася азотною та киснево-азотною сумішшю з чистотою 99,5 %. Потік газу через камеру становив 300 $см^3$/хв. Зміна парціального тиску кисню у експерименті становила 20%. Після зміни парціального тиску з адаптивним інтервалом були записані значення струму та різниці потенціалів на зразку впродовж 6000 с. Для кожного зразку були записані пари залежностей провідності при зміні парціального тиску кисню з більшого на менший та навпаки. Перед початком запису даних у зворотному напрямку зразок було витримано у стаціонарному режимі щонайменше 6000 с після встановлення рівноважної провідності.

Порівняння залежностей релаксації електричної провідності свідчить про те, що зміна кисневої стехіометрії зразка з металевою провідністю (LSM) значно менша ніж у зразка манганіту зі змішаним типом провідності. Так при 800 °С зміна провідності зразка LSM+ZrO_2, а разом з тим і його стехіометрії відбувається лише з 75 до 95 См/см, у той час, як для зразку на базі LSCF провідність змінюється з 1 до 80 См/см. Також встановлено, що швидкість релаксації у зразка LSM+ZrO_2 майже на два порядки менше ніж у зразка LSCF.

Дані, що було отримано у процесі апроксимації для матеріалу катоду LSM + ZrO_2 50/50 при 800, 850 та 900 °С, свідчать про те, що коефіцієнт об'ємної дифузії становить $5,83\pm0,24\cdot10^{-5}$ $см^2$/с, $5,32\pm0,10\cdot10^{-5}$ $см^2$/с $4,62\pm0,23\cdot10^{-5}$ $см^2$/с відповідно, а для матеріалу катоду LSCF при 800, 850 та 900 °С коефіцієнт об'ємної дифузії становить $5,6\pm1,2\cdot10^{-3}$ $см^2$/с, $7,8\pm3,1\cdot10^{-3}$ $см^2$/с та $9,8\pm1,3\cdot10^{-3}$ $см^2$/с відповідно. З наведених даних видно, що коефіцієнт об'ємної дифузії кисню для зразка зі змішаним типом провідності LSCF на 2 порядки більший ніж для зразку з металевим типом провідності LSM+ZrO_2. Коефіцієнти поверхневого обміну також відрізняються на два порядки на користь зразка зі змішаним типом провідності. Наприклад, при 850 °С коефіцієнт поверхневого обміну для матеріалу LSM+ZrO_2 становить $0,65*10^{-4}$ см/с при заміні кисню на азот та $10,6*10^{-4}$см/с при заміні азоту на кисень. Для LSCF ці показники складають $210*10^{-4}$см/с та $4960*10^{-4}$см/с, відповідно до зміни атмосфери.

Температурні залежності коефіцієнта об'ємної дифузії двох досліджених матеріалів принципово відрізняється. У випадку матеріалу LSM + ZrO_2 складу 50/50 при підвищенні температури відбувається зменшення коефіцієнта об'ємної дифузії. Оскільки у разі термічно активованого процесу зменшення коефіцієнта об'ємної дифузії неможливе, а провідність манганіту є термічно активованим процесом, то поведінка, що спостерігається, обумовлена взаємодією двох фаз. Досліджений матеріал – композит, який складається з двох фаз, манганіту з металевим типом провідності та двооксиду цирконію з іонним типом провідності. Іон, який змінює стехіометрію манганіту є водночас і транспортним іоном для двооксиду цирконію. Отже, враховуючи це, можна припустити наступне: зростання кисневого транспорту двооксиду цирконію при підвищенні температури призводить до часткової компенсації зміни стехіометрії манганіту, що в свою чергу впливає на амплітуду та швидкість релаксації електричної провідності.

На відміну від композиту LSM + ZrO_2, як і повинно бути у випадку термічно активованого процесу, коефіцієнт об'ємної дифузії матеріалу LSCF зростає при підвищенні температури. Це перш за все пов'язано з типом його провідності, який є переважно вакансійним, і призводить до підвищення дифузії кисню, а значить і більш швидкої релаксації електричної провідності. Таким чином у випадку розробки матеріалу для катоду твердооксидної ПК більш привабливим є зразок зі змішаним типом провідності. Оскільки одна з найважливіших функції катоду – каталітична, то більша амплітуда реакції кисневої стехіометрії зразку на зміну парціального тиску кисню означає більшу кількість каталітичних центрів.

3. Створення матеріалу аноду. Керування структурою анодного шару паливної комірки

Анод – це поруватий кераміко-металічній композит складу: ZrO_2-Y_2O_3 та металічній нікель, взяті у співвідношенні 60:40. Функції аноду – каталітичне розкладання органічного палива (водню) на протони и електрони, и забезпечення здійснення реакції утворення води. Шар аноду паливного елементу крім функції каталітичного розкладання органічного палива забезпечує конструкційну міцність комірки. Тобто, в цьому матеріалі повинні одночасно поєднуватись достатньо висока міцність, висока поруватість, провідність та каталітична активність поверхні частинок. Типові значення поруватості аноду 35–45%, міцності 100–120 МПа у похідному стані та 50–80 МПа у відновленому стані. Так як найпоширенішим матеріалом аноду паливного елементу є композит ZrO_2 – 8 мол%Y_2O_3 + 40 ваг%Ni, то без рівномірного розподілу структурних елементів – зерен матриці, наповнювача та пор і утворення якісних стиків між частинками неможливо задовольнити вищеназваним умовам. Використання нанопорошків заданого гранулометричного та хімічного складу є першим та необхідним чинником виготовлення якісного анодного шару. Другим чинником є процеси формування структури анодного матеріалу при відновленні у потоці водню.

3.1.Синтез нанопорошків.

Для виготовлення аноду складу ZrO_2 – 8 мол%Y_2O_3 + 40 ваг%Ni було синтезовано нанопорошок оксалату нікелю методом осадження щавлевою кислотою азотнокислого нікелю. Як було показано раніш [16], цей метод дозволяє легко отримати наночастинки окису нікелю.

Сушіння оксалату нікелю проводилось у НВЧ печі до припинення втрати ваги. Для отримання окису нікелю заданого гранулометричного складу проводилось прожарювання оксалату нікелю при певній температурі, яка була визначена за даними ущільнення матеріалу аноду при спіканні. Адже відомо, що для одержання двошарової анод-електролітної збірки без деформації її під час сумісного спікання, коефіцієнти ущільнення матеріалу електроліту та аноду повинні співпадати. Дослідження показали, що це можна забезпечити, якщо, наприклад, використовуються нанопорошки ZrO_2 – 8 мол%Y_2O_3, які прожарені при 1000 °С та нанопорошки ZrO_2 – 8 мол%Y_2O_3 + NiO прожарені при 700 °С. В інших випадках під час спікання проходить деформація комірки. В наших експериментах оптимальні температури прожарювання нанопорошків аноду та електроліту визначались за даними дилатометричних досліджень процесу їх спікання та масштабних перевірочних експериментів Для отримання порошку аноду стехіометричного складу проводилось змішування нанопорошку діоксиду цирконію та окису нікелю за допомогою ультразвуку на обладнанні та по режимах, які застосовувались при виготовленні матеріалу катоду.

3.2. Керування структурою та властивостями матеріалу аноду ПК

Оптимізація процесу утворення рівномірної порувато структури анодного шару показала, що використання органічних речовин (вуглецю, поліметілметакрилату, полівінілового спирту та інших), в якості утворювача пор не завжди виправдано. Адже для отримання необхідної поруватості матеріалу аноду у 35–50% необхідно добавляти від 15 до 25% речовини, що утворює пори. Включення у технологічний цикл операцій змішування, а потім повільного та догочасового відпалу органічних речовин, для запобігання руйнації конструкції аноду, не зовсім продуктивно. До того ж розкладання органічних речовин є екологічно небезпечним процесом. На наш погляд, ці задачі можна вирішити за рахунок вибору гранулометричного складу порошку та тиску компактування при використані мінімальної кількості (1–3%) органічних сполук.

Для визначення оптимальних режимів відновлення металевого нікелю у матеріалу аноду було проведено дослідження впливу температури відновлення, часу відновлення та потоку водню на процес відновлення. Відновлення нікелю проводилось у суміші газів Ar-10%H_2.

Дослідження процесу відновлення нікелю проводилось методом РСА та растрової електронної мікроскопії. Відновлення у потоку газу 100 sccm при всіх температурах приводило до збільшення кількості металевого нікелю (рис. 3) та збільшенню поруватості. При температурі 400 °С у зернах окису нікелю відбувається утворення нанопор із середнім розміром 50–100 нм (рис. 4а), які розташовувались на стугеньках росту зерен окису нікелю. Підвищення температури до 500 °С привело до початку зростання як об'єму одиночних пор, так і сумарного їх об'єму. Збільшення часу відновлення при даній температурі приводить до зростання кількості відновленого нікелю. При температурі відновлення 700 °С процес відновлення просувається дуже швидко і досягає величини насичення 29% за 6 годин, а при 800 °С при ідентичному потоці 100 sccm також за 6 годин виходить на стадію насичення із покажчиком 32%. Цей процес підпорядковується теорії Аврамі з урахуванням топонімічних реакції за участю газової фази [17]. При цьому продовжує розвиватися процес коагуляції пор. Середній розмір пори зростає до 2–5 мкм, а середній розмір полікристалічного зерна нікелю складає 1–3 мкм.

Залежність процесу відновлення від часу витримки виражена дещо слабше ніж від температури. Так збіль-

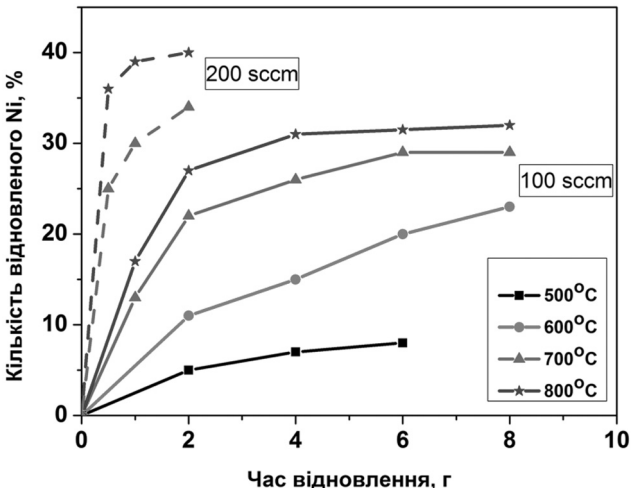


Рис. 3. Кінетика процесу відновлення Ni в залежності від потоку газу, температури та часу відновлення.

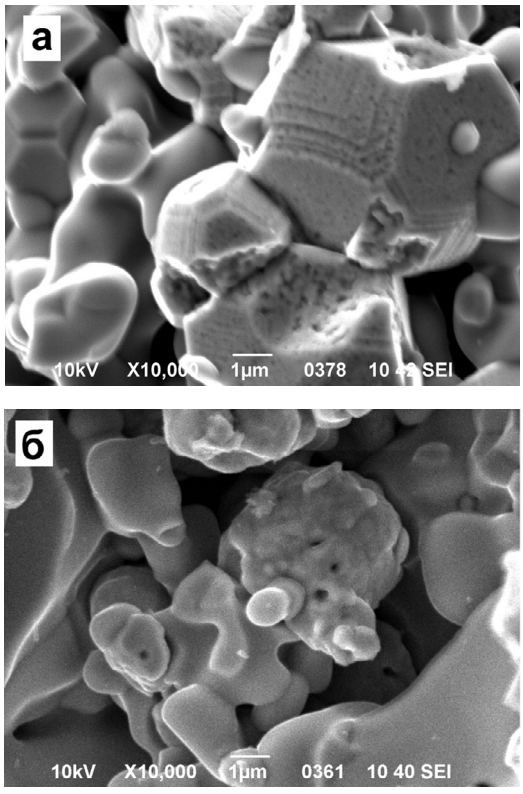


Рис. 4. Електронно-мікроскопічні структури матеріалу аноду складу ZrO_2-NiO, що відновлено впродовж 2 годин при 500 (а) та 800 °С (б).

шення часу від 2 до 8 год. при температурі 600 °С приводить до збільшення кількості нікелю від 13 до 26%, а збільшення температури від 600 до 700 °С приводить до збільшення кількості в 2 рази при однакових витримках. Особливо цей процес прискорюється при температурах 700 та 800 °С.

Збільшення потоку до 200 sccm приводить до суттєвого прискорення процесу відновлення (рис. 4). Так при температурі відновлення 600°С кількість нікелю збільшилась з 12 до 24%, при 700 °С – з 24 до 34% і при 800 °С – з 27,5 до 40% (повне відновлення). Збільшення потоку одночасно приводить до пришвидшення процесів коагуляції частинок нікелю та пор (рис. 4).

Дослідження впливу гранулометричного складу порошків та температури спікання на межу міцності композитного матеріалу аноду складу ZrO_2-NiO показало, що зменшення температури прожарювання порошків (розміру частинок) приводить до суттєвого підвищення рівня межи міцності при всіх температурах спікання, що розглядались у роботі (1300–1500 °С). Збільшення температури спікання приводить до підвищення межі міцності кераміки, одержаної із порошків, всіх гранулометричних складів, що розглядались у роботі. Так з порошку, що прожарений при 700 °С було спечено керамічний матеріал втричі міцніший за кераміку спечену з порошку, прожареного при 1200 °С.

Але дослідження показали, що підвищення міцності керамічного матеріалу супроводжується зростанням щільності кераміки. Це приводить до неможливості відновлення нікелю у керамічному матеріалі за розумний період часу. Так, відновлення нікелю при 800 °С упродовж 2 годин у потоці 200 sccm газу Ar-10%H_2 у композитному матеріалі ZrO_2-NiO, що спечений при 1400 та 1500 °С з порошку, прожареного при 700 °С (розмір частинок ZrO_2 – 16нм, NiO – 54 нм) пройшло тільки у тонкому поверхневому шарі зразка. Об'єм зразка за даними РСА складався із ZrO_2 та NiO. Значення межі міцності відновлених зразків, спечених із цього порошку знизилось на 15–20% завдяки утворенню концентраторів напруги у поверхневому шарі зразків, які утворились в результаті відновлення окису нікелю до металевого нікелю.

Підвищення температури прожарювання порошків до 1000 °С привело до зниження величини межі міцності спечених зразків до 100 МПа. Після відновлення у Ar-10%H_2 при 800 °С, межа міцності знизилась на 5–10%. Керамічні зразки, спечені при 1500 °С із порошків, прожарених при температурі 1200 °С показали найгірше спікання (межа міцності вихідного зразка 56 МПа), однак наявність початкової поруватості дозволила провести повне відновлення нікелю при 800°С упродовж 2 годин у потоці 200 sccm газу Ar-10%H_2. Величина межі міцності склала 45 МПа. Падіння межі міцності пояснюється утворенням додаткової поруватості при збільшенні кількості відновленого нікелю (рис. 5).

В результаті виконання роботи було показано, що використання пороутворювачів приводить до ускладнення технології та до суттєвого зростання часу одержання аноду та збірки. Проведено оптимізацію гранулометричного складу порошків, виготовлено матеріал аноду ПК та

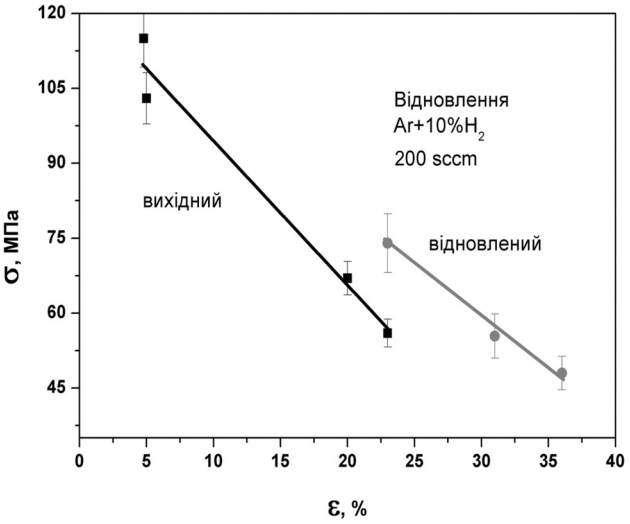


Рис. 5. Залежність межі міцності матеріалу аноду у вихідному стані та після відновлення у атмосфері Ar+10% H_2 від ступеню поруватості.

проведено його відновлення у суміші Ar-10%H_2 при температурах від 400 до 800 °С та потоках від до 200 sccm. Показано, що утворення нанопор починається при 400 °С, а при підвищенні температури відновлення відбувається коагуляція пор та утворення полікристалічних зерен нікелю. Показано, що за рахунок вибору гранулометричного складу порошку та тиску компактування, при використані мінімальної кількості (1–3%) органічних сполук, можна виготовити зразки аноду ПК складу ZrO_2 – 8 мол%Y_2O_3 + Ni з необхідними рівнями поруватості та міцності.

4. Виготовлення паливних комірок з синтезованих нанопорошків

Для масштабованої перевірки якості синтезованих нанопрошків було проведено виготовлення планарних та трубчастих тришарових елементів (рис. 6) та досліджено їх структуру методом електронної мікроскопії. Сумісне спікання двошарових анод-електролітних збірок паливних елементів планарного та трубчастого дизайну при температурі 1500 °С привело до утворення комірки, з товщиною аноду 1,1–1,5 мм та щільним шаром електроліту від 20–30 мкм (рис. 6). Структура шару електроліту представлена зернами двооксиду цирконію у кубічній модифікації з розмірами зерна від 5 до 8 мкм. Тобто шар електроліту складається у товщину з 3–5 зерен (рис. 6б). Забезпечити таку малу кількість зерен у товщині шару електроліту можливо було тільки при використанні нанопорошків, де первинний розмір частинок складав 30 нм, а рівномірність розподілу частинок у шарі була досить висока. При використанні порошків, що складаються із крупних або агломерованих частинок рівномірність розподілу та формування тонкого шару була би практично неможлива.

На спечену поверхню електроліту було нанесено катод складу 50%ZrO_2 + 50% $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$ методом розпилення спиртової суспензії порошку. Спікання проводилось при температурі 1250 °С. Відновлення цієї конструкції проходило у атмосфері водню при 800 °С у

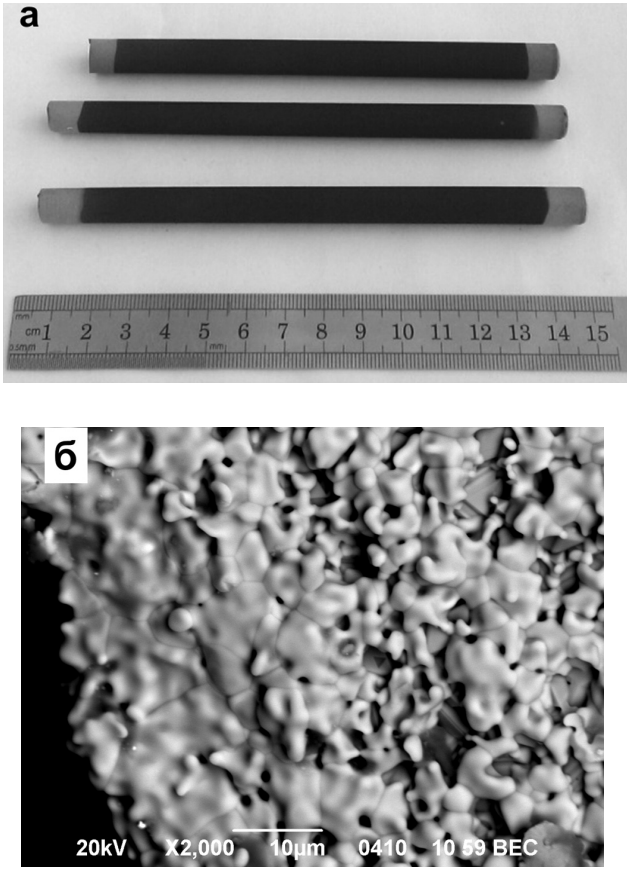


Рис. 6. Тришарові паливні елементи трубчастої конструкції (а) та електронно-мікроскопічне зображення структури електроліту та аноду (б). Зліва направо – електроліт товщиною 20 мкм, анод. Термічний відпал при 1400 °С.

трубчастій печі. Концентрація нікелю за даними EDS аналізу п'яти полів огляду склала 36±3%, що є гарним збігом з початковою стехіометрією порошку. Порувата структура катоду, закладена в даному випадку, методом напилення зберігалась після спікання.

Було вивчено поведінку фазового складу та фізико-механічні властивості відновленого аноду при штатному функціонуванні у атмосфері водню (20–30 sccm) та аварійному функціонуванні у атмосфері водень/повітря. Було винайдено, що при штатному режимі фазовий склад зразків ZrO_2-Ni не змінюється на протязі часу дослідження. Величина межи міцності практично не змінюється відносно початкового значення. Робота аноду в режимі відновлення – окислення при аварійній ситуації приводить до фатальних змін як у фазовому складі матеріалу, так у фізико-механічних властивостях. Так вже після 5 півгодинних циклів кількість нікелю за даними РСА знизилась з 40 до 25%. Величина межи міцності також зменшилась вдвічі із 45 до 23 МПа. Ця зміна пов'язана із циклічною зміною фазового складу матеріалу аноду, а саме окислення-відновлення нікелю.

Висновки

1. Показано, що функціональні **властивості усіх компонентів паливних комірок**, а саме електроліту, аноду і катоду, можуть бути суттєво покращені завдяки використанню розвинутих авторами технологій одержання багатокомпонентних оксидних нанопорошків і кераміки на їх основі.

2. Встановлено, що підвищення характеристик **електроліту** забезпечується завдяки використанню нанопорошків високої якості з вузьким розподілом частинок за розміром та легуванням на рівні розчинів; цілеспрямованому вибору легуючих добавок, що дають можливість керувати процесом ущільнення і спікання, розміром зерна, станом границь зерен та, відповідно, міцністю і тріщиностійкістю; визначенню типу та концентрації доповнюючого легування для підвищення ефективності паливної комірки за рахунок збільшення рівня іонної провідності.

3. Для підвищення ефективної роботи **катоду** твердооксидного паливного елементу проведене моделювання катодних реакцій і транспортних процесів у синтезованих за власною технологією двох типах матеріалів: на базі традиційного матеріалу з електронною провідністю – $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$ (LSM), та матеріалу із змішаною провідністю – $La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,2}Fe_{0,8}MnO_3$ (LSCF). Показано, що використання технології осадження для виготовлення порошків дозволяє знизити температури синтезу та покращити однорідність гранулометричного складу кінцевого продукту. Знайдено, що коефіцієнти об'ємної дифузії кисню та поверхневого обміну для матеріалу катоду зі змішаним типом провідності LSCF на 2 порядки більші, ніж для зразку LSM+ZrO_2.

4. Проведено оптимізацію процесу виготовлення композитних нанопорошків **аноду** та досліджено процеси формування структури анодного шару при відновленні. Показано, що за рахунок вибору гранулометричного складу порошку та тиску компактування, при використані мінімальної кількості (1–3%) органічних сполук можна виготовити матеріал аноду з необхідними рівнями поруватості та міцності.

5. Розроблено комплекс технологічних прийомів, що дозволяють створити **паливні елементи** планарної та тубулярної конструкці з товщиною аноду 1,1–1,5 мм та щільним шаром електроліту товщиною 20–30 мкм. Показано, що за рахунок оптимального поєднання хімічного складу, характеристик порошків та параметрів технологічних режимів можливо підвищити рівень іонної провідності, міцність та каталітичну активність компонентів паливної комірки.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

*1. Singhal S.C. Solid oxide fuel cells for stationary, mobile, and military applications.// Solid State Ionics. – 2002. – **152–153**. – P. 405–410.*

*2. Steele B., Heinzel A. Materials for fuel-cell technologies.// Nature. –2001.- **414**. – P. 345-352.*

*3. Weber A., Ivers-Tiffee E. Materials and concepts for solid oxide fuel cells (SOFCs) in stationary and mobile applications.// J. of Power Sources. – 2004.- **127**.- P. 273–283.*

4. http://ecowatch.com/2015/01/09/countries-leading-way-renewable-energy/

5. http://en.wikipedia.org/wiki/List_of_countries_by_electricity_production_from_renewable_sources

*6. Lawlor V., Griesser S., Buchinger G. Review of the micro-tubular solid oxide fuel cell. Part I. Stack design issues and research activities// J. of Power Sources. – 2009. – **193**. – P. 387–399.*

*7. Zhao Y., Xia C. Recent progress on solid oxide fuel cell: Lowering temperature and utilizing non-hydrogen fuels.// Int. J. of Hydr. Energy. – 2013. – **38**. – P. 6498–6517.*

*8. Sin Y., Galloway K. The properties and performance of microtubular (less than 2.0 mm O.D.) anode suported solid oxide fuel cell (SOFC).// Int. J. of Hydr. Energy. –2011. –**36**. -P. 1882-1889.*

*9. Brett D., Atkinson A., Brandon N. Intermediate temperature solid oxide fuel cells.// Chem. Soc. Rev. – 2008. – **37**. – P. 1568–1578.*

*10. Tietz F., Buchkremer H.P., Stover D. Components manufacturing for solid oxide fuel cells.// Solid State Ionics. - 2002.- **152-153**.- P. 373-381.*

11. Пат. 81966 Україна, МПК C01G 25/00. Процес одержання порошків оксидів / Т. Є. Константінова, Н.П. Пилипенко, В.І. Алексєєнко, І.А. Даніленко. – № a200601880; заявл. 21.02.2006; опубл. 25.02.2008, Бюл. № 4. – 12 с.

12. Danilenko I., Konstantinova T., Pilipenko N., Dobrikov A. Application of physical actions to processes of production of zirconia based powder and ceramics.//9th Cimtec – World Ceramics Congress. Ceramics: Getting into the 2000's – Part A. P. Vincenzini (Editor), Techna Srl. – 1999. – P. 305-312.

*13. Pilipenko N.P., Konstantinova T.E., Tokiy V.V., Danilenko I.A., Saakjants V.P., Primisler V.B. Peculiarities of zirconium hydroxide microwave drying process.// Functional materials. – 2002. -**9**, №3. – P. 545-547.*

*14. Danilenko I., Konstantinova T., Volkova G., Glazunova V. $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ nanopowders: Synthesis of different powders structures and real magnetic properties of nanomanganites // Mater. Character. – 2013. – **82**. – P. 140 – 145.*

*15. van der Pauw L.J. A method of measuring specific resistivity and Hall Effect of discs of arbitrary shape. // Philips Tech. Rev. – 1958/ 59 – **20**, №. 8. – P. 220-224.*

16. Glazunov F.I., Danilenko I.A., Konstantinova T.E., Glazunova V.A., Volkova G.K., Burhovetsky V.V. Structure and Properties of SOFC Electrode Materials Made from Nanopowders// Proceedings of International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and application (OMEE) 2012. – 2012. – P. 291-292.

17. Скороход В.В., Уварова І.В., Рагуля А.В. Фізико-хімічна кінетика в наноструктурних системах. – К.: Академперіодика, – 2001. – 179 с.

РОЗРОБКА ТЕРМОГАЗОДИНАМІЧНИХ ОСНОВ СТВОРЕННЯ ВИСОКОЕФЕКТИВНИХ ВОДНЕВИХ ТУРБОУСТАНОВОК З ТЕРМОХІМІЧНИМ СТИСКОМ РОБОЧОГО ТІЛА

Когенерація та тригенерація обґрунтовано вважаються найбільш ефективними з погляду використання хімічного потенціалу первинного палива, а саме такі можливості надають енергоперетворюючі комплекси з водневими турбоустановками та термосорбційними компресорами [1, 2]. Використання водню як робочого тіла в турбінах накладає ряд додаткових вимог, пов'язаних з його високою текучістю, підвищеними вибухо- та пожежною небезпекою, проблемою вибору матеріалів, що не зазнають водневої корозії. Окрім того, водень має досить високу теплоємність, що за інших рівних умов призводить до збільшення кількості ступенів у проточній частині турбіни в порівнянні із традиційними турбоустановками.

Зіставлення розрахункових параметрів і інтегральних характеристик водневої турбоустановки з аналогічними параметрами та характеристиками прототипу – гелієвої турбіни, свідчить, що при збереженні конструктивних елементів і основних габаритів, але теплоперепад водневої турбіни майже у два рази вище, ніж гелієвої. Завдяки цьому при однаковій потужності обох агрегатів масова витрата робочого тіла у водневій турбіні в 2,08 рази менше [3]. Вплив властивостей робочого тіла на параметри лопаткових машин виражається в зміні таких конструктивних параметрів, як величина спрацьованого перепаду одного ступеня, швидкість руху газів, величина закручення лопаток й т.д., що впливає на число ступенів турбіни.

Питома робота водню значно перевищує відповідні показники для інших газів, що при рівних потужностях вимагає меншої масової витрати робочого тіла.
При малих масових витратах виникають певні проблеми через зростання втрат, пов'язаних із протічками через радіальні зазори. Знизити їх можна шляхом застосування активного облопачування ступенів [4]. При використанні водню вихідна швидкість потоку з останнього ступеню виявляється досить високою, але її вплив є несуттєвим, тому що відносні втрати з вихідною швидкістю є незначними через більші наявні теплоперепади.

Класична схема газотурбінної установки (ГТУ) замкнутого циклу складається з компресору для стиснення охолоджуваного робочого тіла та підігрівача – для його підігріву. Значний вплив на характеристики ГТУ має показник адіабати k та питома теплоємність робочого тіла. Термохімічна технологія компримування робочого тіла дозволяє використовувати низькопотенційну теплоту для одержання досить високого ступеня стиску водню, що вимагає особливого підходу до створення розширювальної машини роторного типу.

Схеми ГТУ з термосорбційними компресорами (ТСК) мають такі особливості: відсутня необхідність використовувати традиційний компресор з відбором потужності від турбіни; відсутня необхідність у застосуванні підігрівача робочого тіла, тому що в самому ТСК використовується тепло зовнішнього джерела (таким джерелом низькопотенційної теплоти можуть бути димові гази ТЕС, котелень й т.д.); відсутня необхідність у створенні пристроїв для охолодження робочого тіла, тому що розширення робочого тіла в турбіні при початковому високому тиску може бути проведено до досить низьких температур; при спрацьовуванні перепаду тиску в турбіні отримана механічна енергія може бути використана різними способами, включаючи перетворення її в електричну.

Існуючі ТСК мають невелику питому продуктивність, тому створення ГТУ на базі ТСК вимагає розв'язання проблеми створення водневої турбіни з мінімально можливою витратою робочого тіла. Виходячи з технічних можливостей ТСК і прийнятої потужності як вихідних параметрів для водневої турбіни, був прийнятий тиск за турбіною $p_к \approx 0{,}25$ МПа (визначається умовами сорбції), ступінь розширення рт від 20 до 50, а температура гальмування робочого тіла перед турбіною $T_0^* = 573$ К. На номінальному режимі роботи такої турбіни осьова складова швидкості на виході лежить в межах 150–200 м/с.

Аналіз різних конструкцій газових турбін спеціального призначення [5], а також попередні пророблення конструкції показали, що особливостями водневої турбіни за умови вибору реального числа ступенів проточної частини повинні стати: парціальність підведення робочого тіла, що збільшується від першого ступеня до останнього; обмежена висота лопаток, особливо перших ступенів; висока частота обертання ротора. З урахуванням зазначених особливостей і прогнозування можливого рівня втрат енергії в проточній частині, ККД турбіни з парціальним підведенням робочого тіла може бути прийнятий $\eta_{oi} \approx 0{,}75$. Оцінка зміни початкової температури робочого тіла показує, що навіть при середньому рівні ККД можлива розробка осьової парціальної турбіни, що забезпечує одержання температур, достатніх для використання в холодильній техніці.

Було проаналізовано роботу водневої мікротурбіни при різній кількості сопел, що дозволило визначати вплив початкової температури робочого середовища на характеристики турбоустановки. Отримані дані свідчать про принципову можливість створення мікротурбін при витраті водню на рівні 0,01 кг/с. Було розглянуто особливості

застосування багатоступінчастих осьових, радіально-осьових турбін та турбін з радіальним напрямком лопаток в енергоперетворюючих установках з термохімічним стисненням робочого тіла. Результати дослідження зміни термодинамічних параметрів робочого тіла в турбіні осьового типу показують, що для забезпечення технічно та технологічно прийнятної висоти напрямних і робочих лопаток ступенів, турбіна повинна за умовами роботи ТСК виконуватися багатоступінчастою. Одним з істотних переваг ступенів радіально-осьового типу є спрацьовування більшого перепаду тиску. Радіально-осьові ступені в одноступінчастих турбінах дозволяють використовувати більший перепад тисків і тому отримати більш високу потужність турбоустановки. При цьому ступінь виконується без парціального підведення робочого середовища, забезпечуючи більш високий ККД перетворення енергії в порівнянні з осьовим ступенем при змінних навантаженнях. При відносно малих витратах водню для ліквідації парціальності перших ступенів як перспективну конструкцію слід розглядати радіальну турбіну з рухом робочого тіла від центру до периферії.

Питанням, що потребує першочергового вирішення при розробці водневого турбоагрегату, є розробка конструкції лопаткового апарату підвищеної ефективності, оптимізація конструктивних параметрів робочих лопатей та направляючого апарату проточної частини водневої турбіни. Проведена в [6] оцінка рівня теплоперепаду, геометричних співвідношень елементів проточної частини, частоти обертання ротору та числа ступенів дозволила обрати основні геометричні характеристики проточної частини турбіни. Отримані за допомогою розробленого алгоритму результати при початкових параметрах p_0^*=10 МПа, T_0^* = 564 К, $P_к$ = 0,3 МПа, очікуваному значенні $T_к$ =250 К та частоті обертання ротора n = 35014 об/хв, показали, що при кількості ступенів Z = 19 забезпечується кінцева температура $T_к^*$ = 210 К при p_2^* = 0,27 МПа. Якщо прийняти Z = 18, то при тих же початкових параметрах можна одержати кінцеву температуру за турбіною $T_к^*$ = = 229 К при $p_к^*$ = 0,36 МПа. Це свідчить про те, що при заданій геометрії проточної частини можливо зменшення початкової температури T_0^* до 525 К, що при використанні вісімнадцяти ступенів дозволить отримати кінцеву температуру $T_0^* \approx$ 206 К при тиску $p_к^*$ = 0,268 МПа. Прийнятий відповідно до рекомендації [7] кут виходу потоку α_1 = 12°, викликає зменшення парціальності на перших трьох ступенях з ε_1 = 0,287 до ε_3 = 0,240. Тобто потік, що виходить із робочого колеса попереднього ступеня у відповідності з розрахунковою парціальністю, буде зустрічати замість соплових каналів тверду стінку, що призведе до його перебудови з більшими втратами. Щоб уникнути ударного натікання потоку в перших трьох ступенях були збільшені кути виходу потоку α_1 до значень $\alpha_1^{(1)}$=14°, $\alpha_1^{(2)}$=13°, $\alpha_1^{(3)}$=12,5°. Це дозволило за рахунок зменшення парціальності до ε = 0,238 забезпечити плавний характер її зміни по ступенях із зростанням у міру проходження потоку в наступних ступенях.

За допомогою розробленої методики розрахунку для визначення конструктивних характеристик лопаткового апарату водневої турбіни, яку докладно наведено в [8], було проведено розрахункове дослідження з метою визначення оптимальних параметрів елементів проточної частини водневого турбоагрегату. Для формування проточної частини водневої турбіни з першого до восьмого ступенів було використано закон закручення лопаток соплового апарату (СА) $\alpha_{1еф}$ = const. Для наступних ступенів турбіни (з 9-ї по 19-у) було здійснено окреме дослідження з метою вибору закону закручення іншого виду. При використанні закону закручення лопаток α_1=const і збереженні на середньому радіусі ступеня реактивності, що відповідає оптимальному коефіцієнту навантаження ступенів, реактивність у кореневому перетині $R_к$ з першого по восьмий ступінь зменшилась від $R_к$ = 0,1323 до 0,0423. В 11-ому ступені коренева ступінь реактивності практично дорівнює нулю ($R_к$ = 0,00071), а в 12-ому ступеню є негативною ($R_к$ = – 0,0155). Ступінь реактивності приймає значення $R_к$ = – 0,1261 на 19-ому ступені. При виконанні кореневих каналів робочих решіток з 12-ї до 19-у ступень необхідно забезпечити зростаючу дифузорність, тобто ці ступені мали б істотне зниження ККД. Отримані параметри забезпечують високу ефективність роботи лопаткового апарату турбоагрегату при збереженні оптимального коефіцієнта навантаження.

Здійснено вибір чисельного методу інтегрування рівнянь газової динаміки для моделювання тривимірних течій в проточній частині водневої турбоустановки, що складають основу математичної моделі для дослідження та розрахунку течії в'язкого газу з урахуванням відривних явищ у ступенях водневої турбіни [9]. Ефективний алгоритм чисельного рішення газодинамічних рівнянь було побудовано із застосуванням блочно-структурованих сіток, що поєднують окремі переваги структурованих і неструктурованих сіток. Використання сіток такого типу дозволяє описувати об'єкти із складною геометрією.

Розглянуто послідовність інтегрування рівнянь газової динаміки у частинних похідних з використанням методу локальної структуризації неструктурованих сіток, що дає можливість організації обчислювального алгоритму з використанням багатоточечних просторових шаблонів апроксимації. Це дозволяє багатомірні рівняння в частинних похідних формалізувати одномірним записом, що значно спрощує розрахунки течії в'язкого газу в водневій турбіни та знижує ймовірність наявності невиявлених помилок. Запропоновано використання неявної ENO-схеми Годунова для процедури знаходження дифузійних потоків при рішення рівняння Рейнольдса для двопараметричної k-ω моделі турбулентності.

З використанням удосконаленої математичної моделі для дослідження тривимірної течії в'язкого газу у ступенях водневої турбіни проведено дослідження з метою отримання оптимальних характеристик профілю лопаткового апарату турбоустановки. Визначено характеристики першого та останнього ступенів, що дозволяє розробити високоефективну конструкцію водневої турбіни підвищеної ефективності та маневреності. Результати моделювання показали, що рівень аеродинамічної досконалості першого ступеня осьового типу є досить високим, але при цьому його характеристики значно нижче в по-

рівнянні з радіально-осьовою конструкцією як за втратами кінетичної енергії, внутрішнього ККД, так і за значенням теплового перепаду та потужності, що виробляється. Остання ступінь водневої турбіни осьового типу має достатньо високі інтегральні газодинамічні характеристики по рівню втрат кінетичної енергії, внутрішнього ККД, а також за величиною зниження повного тиску.

Розглянемо приклади характерних ступенів водневих турбоустановок, при проектуванні яких використовуються сучасні методи профілювання [10]. Лопатки задаються довільним набором пласких профілів, кожний з яких розглядається в декартовій системі координат з віссю абсцис, що є паралельною осі турбіни, а також віссю ординат, що співпадає із фронтом решітки профілів. Для зменшення числа параметрів, необхідних для аналітичного опису лопатки, вихідні дані задаються в трьох довільних перетинах. У цьому випадку крок решітки визначається по радіусу перетину й числу лопаток, а вихідні дані для побудови профілів у необхідній кількості довільних перетинів – шляхом квадратичної інтерполяції вихідних даних, заданих у трьох вищезгаданих перетинах, що забезпечує монотонність зміни поверхні лопатки. Було розглянуто два варіанти конструкції першого ступеня водневої турбіни – радіально-осьову та осьову. Розрахунки виконано при однакових параметрах робочого тіла на вході: повний тиск 10 МПа; температура 500 К; кут натікання потоку – перпендикулярний до фронту решітки; частота обертання ротора 35000 об/хв. Основні геометричні характеристики, отримані в результаті розрахункового дослідження, наведено у табл. 1. На рис. 1 представлена візуалізація течії по середніх перетинах у двох площинах.

Із представлених результатів видно, що в цілому спостерігається безвідривна картина руху робочого тіла і, як передбачалося вище, відносна товщина прикордонних шарів є досить невеликою. Для такого роду конструкцій розроблена ступінь має досить низькі втрати кінетичної енергії та високий внутрішній ККД. При цьому вона є високонавантаженою, за рахунок чого забезпечується спрацьовування значного теплового перепаду, і, як наслідок, ступінь має більшу потужність.

Основні геометричні характеристики осьового ступеня представлені у табл. 2. Осьовий ступень має більшу висоту каналу та лопатки з постійним перетином профілю, що робить її виробництво технологічно більш простим й, відповідно, менш коштовним. На рис. 2 представлена візуалізація течії по середніх перетинах у двох площинах

З огляду на рівень температур (350–500 К), при яких відбувається процес десорбції в ТСК, з'являється можливість використання в схемах з водневими турбоустановками вторинних енергоресурсів високотемпературних теплотехнологічних комплексів ряду виробництв, де значна кількість теплоти втрачається з димовими газами, що йдуть [11]. В залежності від масштабів виробництва та технологічної схеми, підприємства мають різні співвідношення виходу вторинних енергоресурсів та потреб в тепловій та електричній енергії. Одним з найбільш енергоємних галузей промисловості на сьогодні є доменне виробництво. Для печей доменного виробництва є характерним низький рівень температур димових газів, тому це не дозволяє нагріти повітря до високої температури. Крім того, робота печей супроводжується утворенням

Таблиця 1.

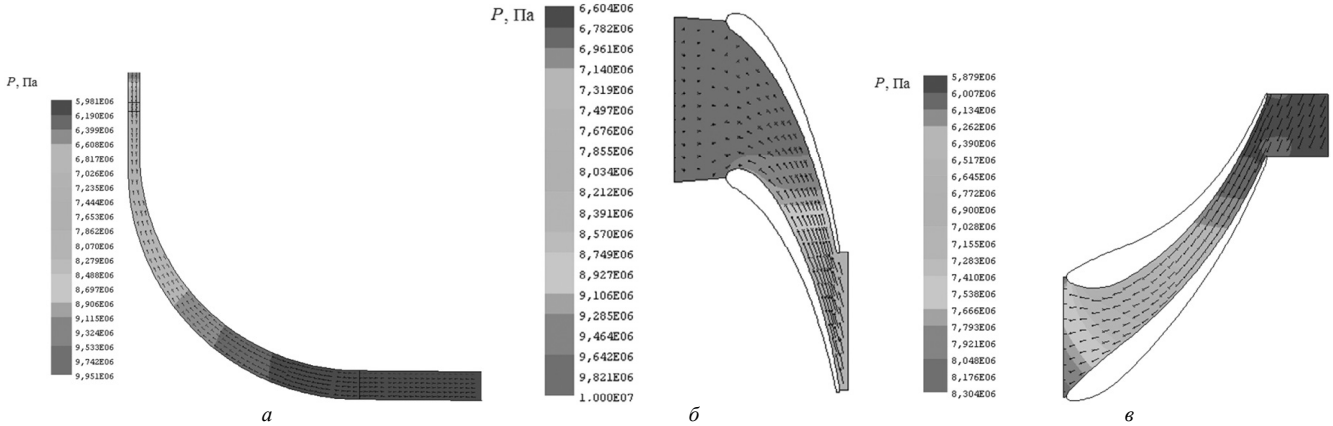
Основні геометричні характеристики першого ступеня радіально-осьового типу

Параметр	Направляючий апарат	Робоче колесо
Число лопаток	40	15
Діаметр по вхідній крайці, м	0,23	0,2
Діаметр по вихідній крайці, м	0,204	0,105
Висота каналу на вході, м	0,002	0,002
Висота каналу на виході, м	0,002	0,005
Ефективний кут решітки, градус	12,1	23,8

Таблиця 2.

Основні геометричні характеристики першого ступеня осьового типу водневої турбіни

Параметр	Направляючий апарат	Робоче колесо
Число лопаток	40	80
Діаметр по вхідній крайці, м	0,105	0,105
Діаметр по вихідній крайці, м	0,105	0,105
Висота каналу на вході, м	0,005	0,005
Висота каналу на виході, м	0,005	0,005
Ефективний кут решітки, градус	10,8	16,5



а *б* *в*

Рис. 1. Ізолінії тиску та вектори швидкості першого ступеня радіально-осьового типу: а) – середній перетин у меридіональній площині; б) – середній перетин каналу направляючого апарату; в) – середній перетин каналу робочого колеса

великої кількості низькокалорійного доменного газу, що може бути використаний в якості палива. Тому тут в системі повітропостачання застосовуються автономні регенеративні повітронагрівачі, температура газів після яких складає 525–675 К.

Розглянемо схему роботи утилізаційної установки для виробництва гарячого дуття та електроенергії, що використовує як робоче тіло водень (рис. 3). Після повітронагрівача ПН, що має камеру згоряння КЗ та насадкову камеру Н, встановлено теплообмінник для підігріву водню ТО, водневу турбіну ВТ з електрогенератором та термосорбційний компресор ТСК. Димові гази з температурою $t_{г1}$ після доменного повітронагрівача в теплообмінному апарату ТО передають теплоту стислому водню та «гарячій» стороні термосорбційного компресора ТСК2. Процес нагрівання водню відбувається в теплообміннику до температурного рівня $t_{вод3}$, а в турбогенераторі здійснюється розширення його до тиску P_2. Після цього водень низького тиску подається на «холодну» сторону компресора ТСК1, де здійснюється процес сорбції водню металогідридом. Даний процес супроводжується виділенням певної кількості теплоти, яку необхідно відводити. Процес же стиснення водню до тиску P_1 здійснюється на «гарячій» стороні термосорбційного компресора. Для стиснення водню в подібних схемах можливо використовувати й традиційні механічні компресори. Але в такому випадку для перетворення тепла в потенційну енергію стисненого газу повинно здійснити ще й додаткове перетворення теплоти в механічну роботу, що супроводжується значною втратою працездатності. Витрати енергії на стиснення у ТСК практично не залежать від ступеня підвищення тиску. У механічному компресорі навпроти, з ростом співвідношення тисків відбувається значне зростання енергії, що втрачається на стиснення робочого тіла.

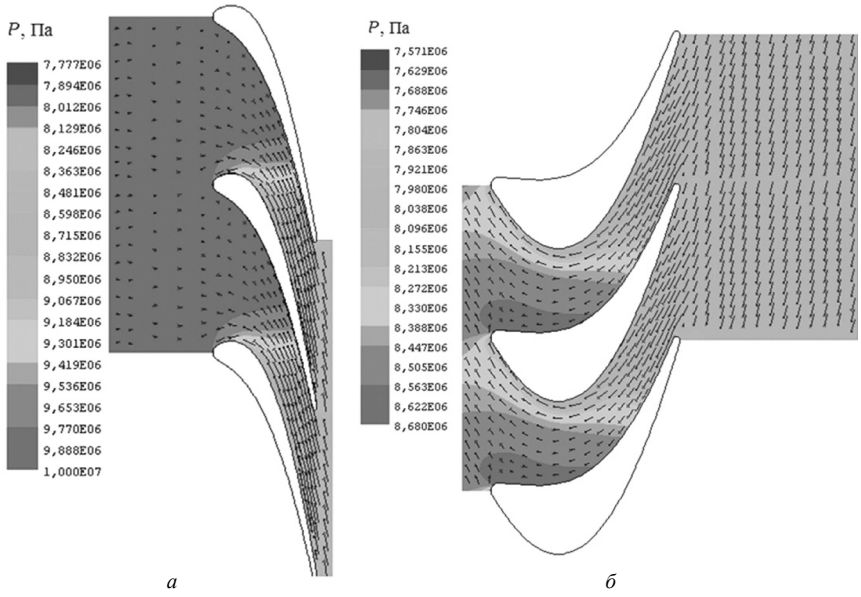


Рис. 2. Ізолінії тиску та вектори швидкості в першому ступені осьового типу водневої турбіни: а) – середній перетин каналу направляючого апарату; б) – середній перетин каналу робочого колеса

З застосуванням методів дослідження, що базуються на використанні ексергетичних функцій [12], проведено аналіз роботи та визначено ефективність енергоперетворюючого комплексу для вироблення гарячого дуття та електричної енергії. Було отримано основні характеристики воднего контуру енергосилової установки за умов роботи в діапазоні температур димових газів від 523 до 723 К [13].

Робота стиснення для реальних циклів, що протікають в ТСК, визначається за формулою

$$l = q_s \eta_t \eta_{тск}, \qquad (1)$$

де η_t – ККД циклу Карно в інтервалі робочих температур ТСК;

$\eta_{тск}$ – відносний ефективний ККД компресора (0,7–0,9).

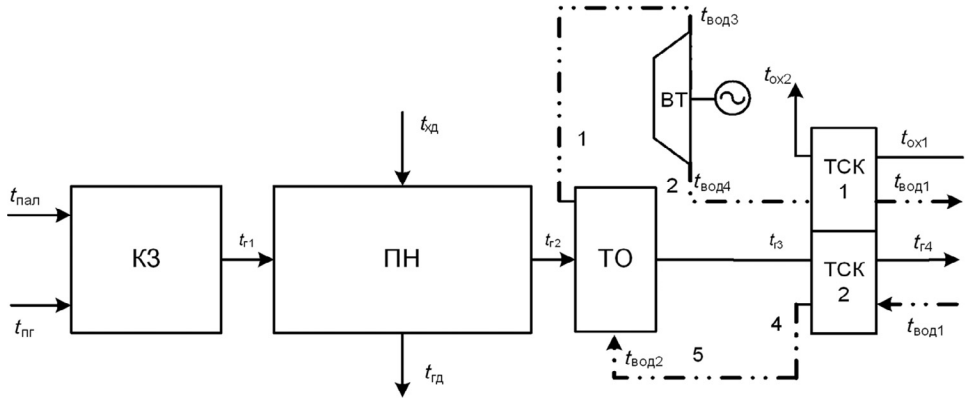


Рис. 3. Схема енерготехнологічного комплексу для виробництва гарячого дуття та електроенергії в доменному виробництві:
$t_{пг}$ – температура повітря горіння; $t_{пал}$ – температура палива; $t_г$ – температура димових газів; $t_{хд}$ – температура холодного дуття; $t_{гд}$ – температура гарячого дуття; $t_{вод}$ – температура водню; $t_{ох}$ – температура охолоджуючої рідини

Розглянемо роботу водневої енергоустановки в діапазоні температур димових газів після повітронагрівача $T_{г2}$ від 523 до 723 К з кроком 50 К (див. рис. 1). Температура газів на виході після ТСК складає $T_{г4} = 393$ К.

Кількість теплоти, що відбирається від димових газів та передається силовому контуру

$$Q_г = G_г C_г (T_{г2} - T_{г4}), \quad (2)$$

де $G_г = B_г \rho_г n / 3600$ – масова витрата димових газів ($G_г$ = =50,52 кг/с);

$\rho_г$ – густина димових газів;

$C_г$ – масова теплоємність димових газів;

$n = 3$ – кількість повітронагрівачів в блоці, що працюють в режимі нагрівання.

Значення теплоємності та густини коксодоменної суміші заданого складу були отримані в результаті розрахунку процесу горіння.

Розглянемо роботу системи з термосорбційним компресором, в якому в якості гідриду використовується $LaNi_5H_{6,7}$. Теплота сорбції-десорбції гідриду q_s =15500 кДж/кг. Тиск водню на виході з ТСК складає $P_5 = 2$ МПа. Температура робочого тіла в точках 4 і 5 в області «ізотермічного плато» $T^4 = T_5$, тиск – $P_4 = P_5$. При максимальній температурі газів $T_{г2}$ приймемо перепад температур між газами і воднем $\Delta T_1 = T_{г2} - T_{вод3}$=100 К, тобто температура водню в точці 1 складає $T_1 = T_{г2} - \Delta T_1$. Величина перепаду температур $\Delta T_2 = T_{г4} - T_{вод2}$ дорівнює 22 К.

Для визначення кількості робочого тіла в водневому контурі скористаємося формулою

$$G_{H_2} = \frac{Q_г}{q_s + C_{p_{H_2}}(T_1 - T_5)}, \quad (3)$$

де $C_{p_{H_2}}$ – масова теплоємність водню.

Потужність водневої турбіни знаходиться як

$$N_т = G_{H_2} C_{p_{H_2}} T_1 \left(1 - \frac{1}{(P_5 / P_3)^{(k-1)/k}}\right), \quad (4)$$

де $k = 1{,}41$ – показник адіабати для водню;

$\pi_{тск} = P_5 / P_3$ – ступінь підвищення тиску в термосорбційному компресорі.

В табл. 3 наведено результати розрахунків за формулами (1) – (4) в залежності від рівня температур димових газів на вході в ТСК при постійній їх витраті.

Визначення всіх температур та матеріальних потоків в даних схемах дозволяє розрахувати ексергію в вузлових точках і ексергетичні втрати, пов'язані з необерненістю процесів в реальному об'єкті. Для теплотехнологічного комплексу з отриманням гарячого дуття та електроенергії формула для коефіцієнту досконалості системи може бути представлена у наступному вигляді:

$$\eta_{дс} = \Big[W_1 t_{г2} - W_2 t_{г4} - \overline{W}_д T_0 \ln(T_{гд} / T_0) + \\ + \overline{W'_д} \ln(T_{хд} / T_0) - \Delta E_0 + \\ + W_{H_2} t_{вод1} + \left(1 - \frac{1}{\pi_{тск}^{(k-1)/k}}\right) \eta_{0i} \eta_м \eta_{ел} + \\ + W_{H_2} t_{вод3} - W_{H_2} t_{вод2} \Big] / Q_н^р, \quad (5)$$

де $W_1, W_2, \overline{W}_д, \overline{W'_д}, W_{H_2}$ – водяні еквіваленти продуктів згоряння, дуття (середні) та водню відповідно. Формули для розрахунків водяних еквівалентів наведено в [14];

ΔE_0 – приріст ексергії системи;

$\eta_{0i} = 0{,}82$ – відносний внутрішній ККД турбіни;

$\eta_м = 0{,}985$ – механічний ККД турбіни;

$\eta_{ел} = 0{,}97$– ККД електрогенератора;

$Q_н^р$ – теплота згоряння газоподібного палива.

Як показали проведені розрахунки, в діапазоні температур від 523 до 723 К спостерігається зменшення коефіцієнту досконалості системи на 4,75 %, але в той же час потужність водневої турбіни зростає з 301,7 до 4554,4 кВт, що збільшує питоме вироблення електроенергії з 0,00638 до 0,0963 (кВт·год) /м^3 палива.

В теперішній час на металургійних підприємствах для охолодження елементів доменної печі використовуються пароежекторні холодильні машини. Як показав проведений термодинамічного аналіз, найбільш вагома перевага водневогідридних технологій проявляється при отриманні холоду низького температурного потенціалу [15]. Тому як альтернативу було розглянуто можливість отримання холоду за допомогою абсорбційної установки з термосорбційним компресором.

Основними функціональними елементами холодильної установки є воднева турбоустановка та термосорбційний металогідридний компресор (рис. 4). У ТСК в результаті теплової взаємодії металогідриду з димовими газами, що відходять, здійснюється перетворення теплоти $Q_г$ в енергію стисненого водню при температурі десорбції Tдес. Для отримання більш низького температурного потенціалу холодоагенту, необхідно забезпечити охолодження стисненого водню. Це можливо здійснити за допомогою повітря, води або регенеративним способом з підігрівом водню.

Таблиця 3.

Характеристики водневого контуру енергосилової установки для вироблення гарячого дуття та електроенергії при інтеграції в схему доменного виробництва

Температура димових газів $T_{г3}$, К	523	573	623	673	723
Кількість теплоти, що передається водневому контуру $Q_г$, кВт	7224,4	10003	12781,6	15560,2	18339
Витрата водню G_{H_2}, кг/с	0,453	0,589	0,723	0,845	0,959
Тиск водню P_2, МПа	0,78	0,55	0,33	0,2	0,15
Потужність турбіни $N_т$, кВт	301,7	1254,3	2183,4	3404,7	4554,4

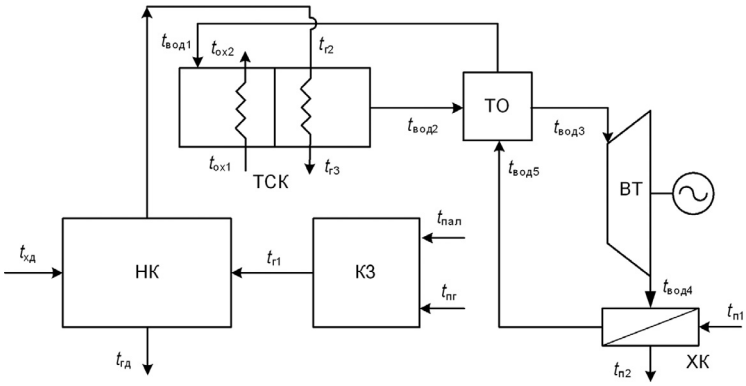


Рис.4. Схема теплоутилізаційного комплексу з термосорбційним компресором та водневою турбіною для отримання електроенергії та холоду

В даній установці раціональним є отримання холоду за рахунок адіабатного розширення від температурного рівня $T_1 < T_{дес}$ до рівня $T_2 = T_0$. В холодильній камері підтримується температура Tн за рахунок нагріву водню. Після регенерації водень з температурою $T_{вод1}$ подається в відповідну ступінь ТСК, де здійснюється процес сорбції. Тут необхідною умовою здійснення процесу є відведення теплоти середовищу, що охолоджує, з температурою $T_c < T_{сорб}$. В другому ступені компресора при підведенні теплоти відбувається ізобарний нагрів гідриду, а потім десорбція водню, тобто цикл замикається. Отриманий холод може бути використаний в холодильниках, основним призначенням яких є охолодження окремих елементів печі, підтримання оптимального температурного профілю печі та створення такого температурного режиму, при якому на холодильниках утворюється гарнісаж, що захищає їх від впливу продуктів плавки.

Для схеми силової водневої енергоустановки для вироблення теплової, електричної енергії та холоду (див. рис. 2) формула для коефіцієнту досконалості системи має наступний вигляд:

$$\eta_{дс} = \Big[W_1 t_{г2} - W_2 t_{г3} - \overline{W}_д T_0 \ln(T_{гд}/T_0) + \\ + \overline{W'_д} \ln(T_{хд}/T_0) - \Delta E_0 + \\ + W_{H_2} t_{вод1} + \left(1 - \frac{1}{\pi_{тск}^{(k-1)/k}}\right) \eta_{0i} \eta_м \eta_{ел} + \\ + W_{H_2} t_{вод3} - W_{H_2} t_{вод2} - \overline{W}_{H_2} T_0 \ln(T_{вод5}/T_0) + \\ + \overline{W'}_{H_2} T_0 \ln(T_{вод4}/T_0) \Big] / Q_н^р \qquad (6)$$

Розрахунки параметрів схеми виконано для наступних умов: тиск на вході в ТСК P_3 = = 0,2 МПа; тиск водню після ТСК P_5 = 2 МПа; температура димових газів після ТСК $T_{г3}$ = 393 К.

Кількість теплоти, що відбирається від димових газів та передається силовому контуру, розраховується за формулою (2). Кількість робочого тіла в водневому контурі:

$$G_{H_2} = \frac{Q_г}{q_s}. \qquad (7)$$

Кількість теплоти, що регенерується:

$$Q_{рег} = G_{H_2} C_{pH_2} (T_6 - T_1). \qquad (8)$$

Холодовидатність розраховується за формулою

$$Q_х = G_{H_2} C_{pH_2} (T_1 - T_2). \qquad (9)$$

Потужність водневої турбіни знаходиться за формулою (4). Основні характеристики водневого контуру енергосилової установки для вироблення теплової, електричної енергії та холоду наведено в табл. 4.

На рис. 5 наведено порівняльну характеристику роботи комплексу повітронагрівачів для трьох варіантів схеми: без додаткової утилізації тепла, з виробленням електроенергії та виробленням електроенергії та холоду на базі ТСК.

Аналізуючи результати, наведені на рис. 3, можна відзначити, що в установках з водневою турбіною коефіцієнт досконалості системи у всьому діапазоні температур димових газів більше, ніж для установок без утилізації теплоти. Для температур Tг < 630 К найбільшу ефективність мають установки з виробленням теплової енергії, електроенергії та холоду, а для більш високого рівня температур – тільки з виробленням електричної енергії.

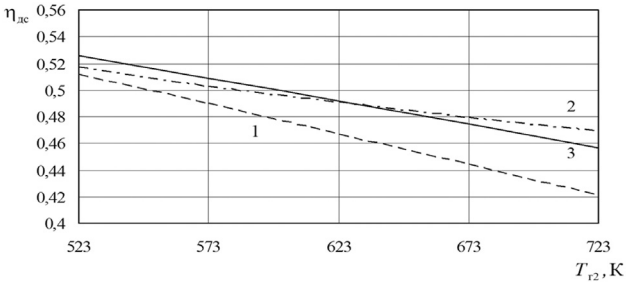


Рис.5. Порівняльна характеристика ефективності роботи енергоперетворюючих комплексів:
1 – без додаткового утилізаційного обладнання;
2 – з виробленням електроенергії на базі ТСК;
3 – з виробленням електроенергії та холоду на базі ТСК

Таблиця 4.

Характеристики водневого контуру енергосилової установки для вироблення електроенергії та холоду

Температура димових газів на вході в ТСК $T_{г2}$, К	523	573	623	673	723
Кількість теплоти, що передається водневому контуру $Q_г$, кВт	7224,4	10003	12781,6	15560,2	18339
Витрата водню G_{H_2}, кг/с	0,466	0,645	0,825	1,001	1,183
Кількість теплоти, що регенерується $Q_{рег}$, кВт	486,5	673,3	861,2	1044,9	1234,9
Потужність водневої турбіни $N_т$, кВт	967,4	1338,9	1712,6	2077,9	2455,8
Холодовидатність $Q_х$, кВт	479,7	663,9	849,2	1030,3	1217,7

Однак слід зазначити, що при розгляданні питань інтеграції енергоперетворюючих комплексів на базі водневих турбін на діючих промислових підприємствах, необхідно додатково проводити інженерний аналіз отриманих результатів з урахуванням різних факторів – економічних, технічних, екологічних та ін. Покращення показників енергетичних установок, в тому числі теплоутилізаційних, можливо тільки при аналізі складної сукупності пов'язаних між собою факторів. Існуючий функціональний зв'язок економічних, експлуатаційних і конструктивних характеристик дозволяє отримати їх оптимальні значення, що потребує проведення комплексу додаткових досліджень.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ:

1. Проблемы применения водорода в энергетике / Ю.Н. Шалимов, В.И. Кудряш, А.Л. Гусев [и др.] // ISJAEE. – 2005. – № 7. – С. 21-28.

2. Развитие водородгидридной техники и технологии / В.В. Соловей, В.М. Кошельник, Ю.Ф. Шмалько, А.В. Кошельник // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2006. – № 1. – С. 31-37.

3. Бекнев В.С., Суровцев И.Г., Тумашов Р.З. Расчет и проектирование осевых турбин на гелии. – М.: РИО МВТУ им. Н.Э. Баумана, 1978. – 32 с.

4. Бойко А.В., Гаркуша А.В. Аэродинамика проточной части паровых и газовых турбин: расчеты, исследования, оптимизация, проектирование. – Харьков: ХГПУ, 1999. – 360 с.

5. Стационарные газотурбинные установки / под ред. Л.В. Арсеньева, В.Г. Тырышкина. – Л.: Машиностроение, 1989. – 543 с.

6. Русанов А.В., Ершов С.В. Математическое моделирование нестационарных газодинамических процессов в проточных частях турбомашин. – Харьков: ИПМаш НАН Украины, 2008. – 275 с.

7. Наталевич А.С. Воздушные микротурбины. – М.: Машиностроение, 1979. – 192 с.

8. Русанов А.В. Использование современных компьютерных технологий для создания высокоэффективных проточных частей радиально-осевого типа // Компрессорное и энергетическое машиностроение. – 2013. – № 2(32) – С. 4-9.

9. The Uniform Numerical Technique for Multiblock CFD Solver / A.V. Rusanov, V.G. Solodov, Yu.V. Starodubtsev, S.V. Yershov // Experimental and Computational Aerothermodynamics of Internal Flows: Internal Flows. Proc. Of the Fifth Int. Symp. (4-7 Sept. 2001). – Gdansk: Institute of Fluid-Flow Machinery of Polish Academy of Sciences, 2001. – P. 139-147.

10. Русанов А.В., Пащенко Н.В., Косьянова А.И. Метод аналитического профилирования лопаточных венцов проточных частей осевых турбин // Восточно-европейский журнал передовых технологий. – 2009. – Вып. 2/7 (38). – С. 32-37.

11. Кошельник А.В., Чорна Н.А. Розробка та аналіз схем високоефективних водневих енергоперетворюючих установок // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». – 2012. – № 7. – Тем. вип. «Энергетические и теплотехнические процессы и оборудование». – С. 170-174.

12. Эксергетические расчеты технических систем: справочное пособие / под. ред. А.А. Долинского, В.М. Бродянского. – Киев: Наукова думка, 1991. – 360 с.

13. Мацевитый Ю.М., Соловей В.В. Перспективы использования энергетических ресурсов на основе водородных технологий // Экология и промышленность. – 2014. – № 4. – С.10-22.

14. Моделирование режимов работы регенераторов высокотемпературных плавильных агрегатов с современными типами насадок / А. В. Кошельник, В. В. Соловей, В. М. Кошельник, Е. Ю. Долженко // Металлургическая теплотехника: сб. науч. трудов НМетАУ. В 2 т. Т. 2. – Днепропетровск: Пороги, 2005. – С. 412-415.

15. Соловей В.В. Васильев А.И. Металлогидридная технология трансформации теплоты низкого температурного потенциала // Вісник Інженерної академії України. – 2014. – №4. – С. 137-144.

ВИКОРИСТАННЯ ВОДНЕВИХ ТЕХНОЛОГІЙ ДЛЯ ЗНИЖЕННЯ ТЕХНОГЕННОГО НАВАНТАЖЕННЯ НА ОТОЧУЮЧЕ СЕРЕДОВИЩЕ

Розширення масштабів використання нетрадиційних і відновлюваних джерел енергії (НВДЕ) в Україні, яка відноситься за своїми кліматичними умовами до країн з помірними значеннями первинних потенціалів НВДЕ, зумовлює необхідність істотного удосконалення процесів перетворення енергії і підвищення техніко-економічних характеристик систем енергопостачання на їх основі. Одним з основних шляхів вирішення цієї проблеми є інтенсифікація процесів перетворення енергії у всіх ланках системи, як на стадії генерації енергії, так і при її споживанні, що зумовлює необхідність системного дослідження динаміки процесів енергоперетворення в основних елементах технологічної схеми [1].

В якості перспективних проектів, які можуть бути реалізовані в найкоротші терміни з максимальною економічною ефективністю і що мають велике значення для екології рекреаційних зон півдня України та Кримського півострова, можна виділити роботи, які спрямовано на підвищення ефективності використання енергії вітру і сонця в інфраструктурі паливно-енергетичного комплексу з використанням водневих технологій.

Інноваційні водневі технології покликані зіграти важливу роль в диверсифікації потоків енергоносіїв в інфраструктурі Кримського півострова, що істотно зменшить споживання вуглеводневих палив і дозволить поліпшити стан навколишнього середовища в зонах південного узбережжя Криму і найбільш екологічно напружених територіально-промислових регіонах Азовського і Чорноморського басейнів.

Сучасний рівень водневих технологій, які реалізуються зокрема в електрохімічних установках створених в ІПМаш НАН України, дозволяє виробляти і накопичувати водень в системах з високим тиском, безпосередньо в умовах водневих заправних станцій і використовувати його в якості екологічно чистого палива в автомобільних двигунах і енергоустановках судів каботажного плавання, що знижує токсичність відпрацьованих газів транспортних засобів і забезпечує економію вуглеводневих енергетичних ресурсів [2].

З метою зниження гостроти енергоекологічної кризи пропонується розширити використання відновлювальних видів енергії шляхом створення сонячних вітроводне-

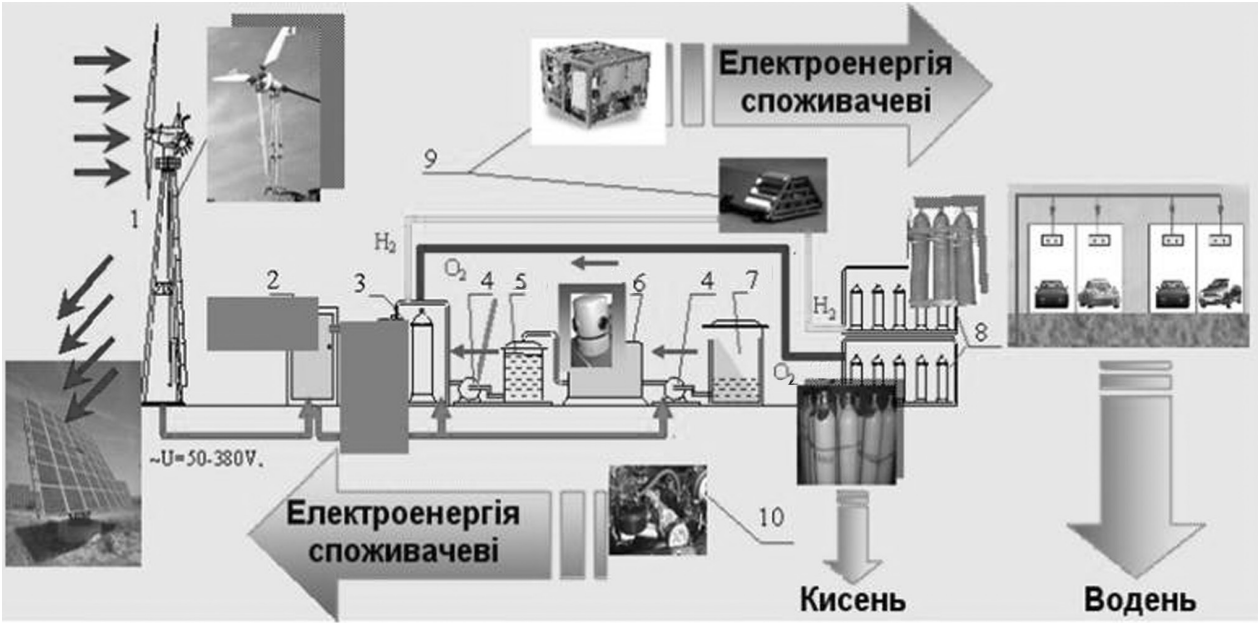


Рис. 1. Принципова схема автономного вітроводневого енерготехнологічного комплексу для заправки автотранспорту: 1 – вітроелектрична установка турбогенератора; 2 – система електроперетворення і управління; 3 – електролізер високого тиску; 4 – насос; 5 – бак опрісненої води; 6 – опріснювальний блок; 7 – бак початкової води; 8 – накопичувальні ємкості для водню і кисню; 9 – металогідридні модулі для тривалого зберігання і стискання водню; 10 – ДВЗ, що використовують водень як паливо

вих заправних станцій (СВВС) на базі новітніх технологій для забезпечення автотранспорту і судових енергоустановок екологічно чистим паливом – воднем, схема, якої представлена на рис. 1.

Дослідження енергетичних і режимних характеристик обладнання, яке було розроблено для використання в технологічних схемах СВВС, дозволили визначити основні показники роботи установки залежно від геокліматичних умов експлуатації. Результати проведених експериментальних досліджень щодо залежності витрат електроенергії при виробництві H_2 (водню) і O_2 (кисню) наведено в табл. 1.

Результати аналізу свідчать, що автономна сонячно-вітроводнева станція потужністю 200 кВт·ч при безперервній роботі на розрахунковому режимі може виробляти за добу ~ 100 кг (1100 м^3) водню, що відповідає ~ 300 л бензину в енергетичному еквіваленті і забезпечує зменшення викидів до атмосфери 800 кг CO_2 та повністю виключити утворення твердих часток.

В результаті обробки і узагальнення інформації, отриманої в процесі експериментальних досліджень сформовано науково-технічні принципи створення електрохімічних водневих акумуляторів енергії і запропоновано шляхи оптимізації їх роботи на змінних режимах, характерних для реальних умов експлуатації енерготехнологічних установок в різних геокліматичних умовах. Паливозаправні станції, які побудовано за розробленою схемою, можуть скласти конкуренцію Home Energy Station, які пропонуються фірмою Honda для отримання водню з побутового газу.

Застосування у складі СВВС оригінальної електролізної технології в порівнянні з традиційними електролізерами забезпечує наступні переваги [3–5]: – зниження енерговитрат на 10–15 % з одиниці виробленого продукту (питоме енергоспоживання складає 3,8–4,1 кВт·ч/м^3); – система забезпечує генерацію газів з тиском обмеженим лише міцністю конструкції корпусних елементів. На практиці досягнуто рівень тиску 70 МПа; – відсутність розділових мембран, що підвищує надійність і безпеку експлуатації системи; – в електрохімічному генераторі водню і кисню високого тиску не використовуються рідкоземельні метали і метали платинової групи, за рахунок чого зменшується вартість основного устаткування, що підвищує його конкурентоспроможність на ринку технічних засобів для отримання водню.

Зважаючи на те, що автотранспорт є основним джерелом утворення супертоксикантів актуальною є проблема пошуку шляхів зменшення їх викидів до атмосфери за рахунок використання альтернативних видів палива. Перспективним методом зниження канцерогенно-мутагенної небезпеки ДВЗ і зменшення експлуатаційної витрати традиційних нафтових палив є використання водню – як додаткового, так і основного енергоносія. На рис. 2 представлено порівняльні дані щодо впливу альтернативних (зокрема композитних) палив, які використовуються в ДВЗ на показники утворення питомих викидів NOx, що є одним з визначальних супертоксикантів у відпрацьованих газах (ВГ) .

Практичне втілення ці технології знайшли при створенні дослідних партій автомобілів різних модифікацій, що використовують водень як паливо. Ініціюючі властивості водню роблять його надзвичайно ефективним для застосування в автомобільних ДВЗ в якості активатора процесів горіння. На рис. 3 представлено дані зміни ефективності спалювання бензоводневих паливних композицій і токсичних характеристик ДВЗ з робочим об'ємом V_h = 2,45 л і ступенем стиснення ε = 9,2 від кількості доданого водню.

Як відзначалось, автотранспорт є не тільки найбільшим споживачем нафтових палив, але і визначальним чинником комплексного забруднення (хімічного, фізичного, акустичного, термічного і та ін.) навколишнього середовища. При цьому інтегральні екоканцерогенні характеристики автомобілів з ДВЗ в значній мірі визначаються їх експлуатаційною паливною економічністю, параметричною стабільністю і якістю палив, зокрема їх енергетичними показниками, які залежать від вмісту вуглецю, водню та ароматичних вуглеводнів.

Результати проведених досліджень свідчать, що рівень викидів компонентів пріоритетної групи поліароматичних вуглеводнів (ПАВ) з ВГ легкових автомобілів з високою точністю корелюють з масовими рівнями викидів бенз(а)пірену (БП) (рис. 4) [6, 7].

Таким чином, експериментально підтверджено, що БП є надійним індикатором рівнів викидів пріоритетної групи канцерогенних вуглеводнів (КВ), а також може бути використаний для оцінки сумарної канцерогенності ВГ автомобілів з ДВЗ:

$$M_{\Sigma\text{ПАВ}} = 34,6 \cdot \overline{m}_{\text{БП}},$$

$$M_{\Sigma\text{ПАВ(К)}} = 11,9 \cdot \overline{m}_{\text{БП}},$$

$$\Sigma(m_{\text{КУ}} \cdot \text{ІКА}) = 1,3 \cdot \overline{m}_{\text{БП}},$$

де $\overline{m}_{\text{БП}}$ – масовий викид і-ї речовини з ВГ автомобіля, г/км; ІКА – індекс канцерогенної агресивності компонентів пріоритетної групи КУ, $\text{ІКА}_{\text{БП}} = 1$ [5].

Отримані залежності дозволяють по виміряних масових рівнях викидів БП визначити кількісні показники утворення компонентів пріоритетної групи ПАВ (SПАВ), а також оцінювати інтегральну екоканцерогенну небезпеку автомобілів.

Таблиця 1.

Основні характеристики СВВС з водневим накопичувачем енергії при різних режимах експлуатації

Основні характеристики СВВС	Режими роботи генератора				
	20 %	40 %	60 %	80 %	100 %
Потужність (кВт·ч)	40	80	120	160	200
Витрата дистиляту (кг)	8,3	16,5	24,7	32,9	41,2
H_2 (м^3)	9,75	19,51	29,26	39,0	48,78
O_2 (м^3)	4,88	9,76	14,63	19,5	24,39

Сучасні моторні палива, які вироблено з нафти за новими технологіями, характеризуються підвищеним вмістом ароматичних вуглеводнів (АВ), що призводить при їх використанні до істотного зростання рівнів викидів NO_x і БП, а також твердих часток (ТЧ), особливо у ВГ автомобілів з дизельними двигунами, тобто – до підвищення їх канцерогенної агресивності.

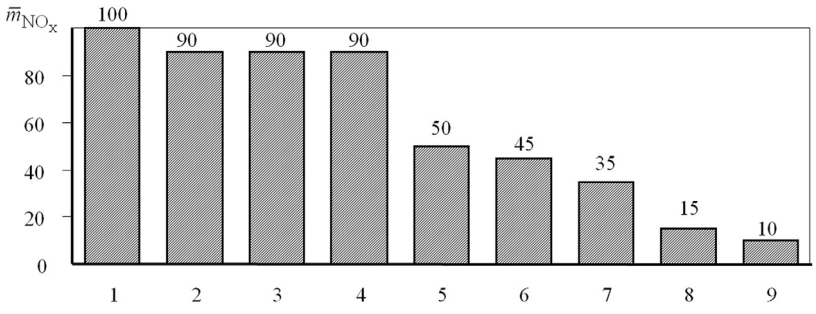


Рис. 2. Порівняльна оцінка впливу альтернативних видів палив на рівні викидів NO_x з ВГ автомобільних ДВЗ з примусовим займанням: 1 – бензин; 2 – бензин + продукти його конверсії; 3 – зріджений нафтовий газ; 4 – стислий природний газ; 5 – (бензин + H_2); 6 – метанол; 7 – (метанол + H_2); 8 – синтез-газ (CO + H_2); 9 – водень (H_2)

Встановлено, що дієвим засобом удосконалення паливної економічності і екологічної безпеки автомобілів з ДВЗ є використання альтернативних та композитних бензоводневих палив з підвищеним вмістом водню, що наглядно демонструють дані, які наведено в табл. 2.

Результати випробування мікроавтобуса з ДВЗ (V_h = 2,45 л і ε = 9,2) на стенді з біговими барабанами по міському їздовому циклу при використанні бензоводневих паливних композицій (БВПК) показали істотне поліпшення його економічних і екологічних показників (таблиця 3).

Дані, які наведено в табл.3, свідчать, що витрати бензину (при використанні БВТК) знизилися в 2,6 разів; паливна економічність збільшилася в 1,28 рази; викид токсичних компонентів CO, CH и NO_x знизився, відповідно, в 23, 3 і 5 разів. Тому в ряді країн Європи почалося широке застосування водню в легкових автомобілях і міських автобусах в якості основного, так і додаткового енергоносія. За даними ком-

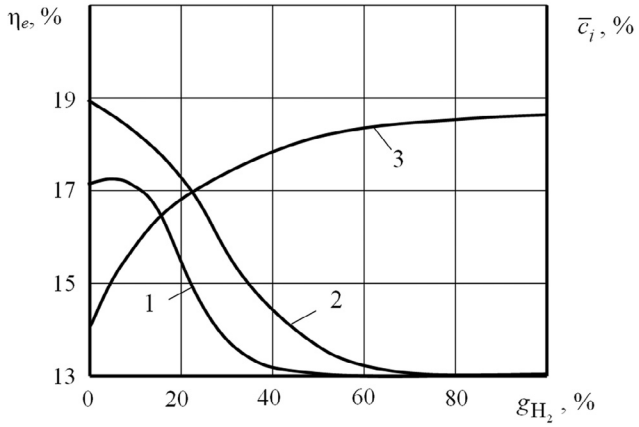


Рис. 3. Вплив добавки водню на економічні і екологічні показники ДВЗ: лінія 1 – для NO, лінія 2 – для CH, лінія 3 – η_e

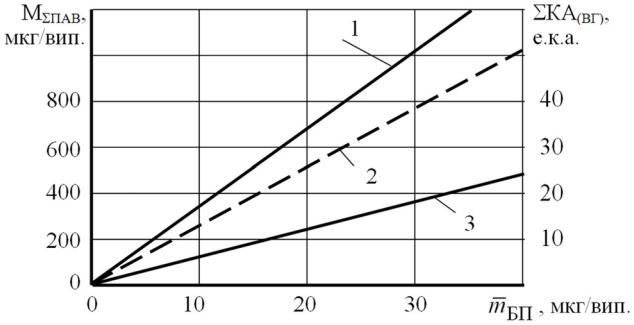


Рис. 4. Взаємозв'язки по рівнях викидів ПАВ і БП з ВГ легкових автомобілів з ДВЗ: ΣПАВ (лінія 1) – сумарний викид компонентів пріоритетної групи ПАВ; КА(ВГ) (лінія 2) – рівень сумарної канцерогенної агресивності ВГ (КА(ВГ) = Σ(ІКАі·$\bar{m}_i$) для ПАВ з ІКАі ≥ 0,01); ΣПАВ(К) (лінія 3) – сумарний викид канцерогенних компонентів пріоритетної групи ПАВ (з ІКА ≥ 0,01)

Таблиця 2.

Результати випробувань легкових автомобілів з ДВЗ при використанні альтернативних палив

№ п/п	Моторні палива	H/C, %	m'_{CO}	m'_{CH}	m'_{NOx}	$m'_{БП}\cdot 10^6$
			г/км.			
1	Бензин А80 + 20 % метанолу	21,9	5,0	1,8	0,8	0,6
2	Природний газ	33,3	1,3	1,0	0.4	0.2
3	Метанол	35,0	0,8	1,1	0,3	0,25
4	Бензин А92 + 10 % мас. водню	26,0	1,2	0,3	0,25	0,2
5	Водень	100	–	–	0,2	–

Таблиця 3.

Результати випробування мікроавтобуса з ДВЗ при використанні бензоводневих паливних композицій

№ п/п	Найменування параметрів	Серійний автомобіль	Автомобіль на БВТК
1	Вміст CO, г/вип.	88,0	3,93
2	Вміст C_nH_m, г/вип.	7,70	2,67
3	Вміст N_xO_y, г/вип.	12,0	2,3
4	Витрати бензину, кг/100 км.	13,50	5,18
5	Витрати водню, кг/100 км.	–	1,65
6	Середня концентрація водню, %	–	24,0
7	Сумарні витрати палива, кДж/км	5940	4260

панії L-B-Systemtechnik GMBH, що представила на сайті www.h2mobility.org історію розвитку водневої автомобільної техніки, на теперішній час налічується більше 200 типів автомобілів і автобусів, що працюють на водні. При цьому третина з них оснащена ДВЗ, а дві третини – енергоустановками з використанням паливних елементів.

Встановлено, що в умовах міської експлуатації легкових автомобілів з ДВЗ за рахунок використання збіднених бензоводневоповітряних сумішей (частка водню складає $g_{H_2} \approx 10$ % мас.) забезпечується зменшення на 40 % витрат нафтових палив в результаті заміщення бензину воднем з одночаснім підвищенням експлуатаційної паливної економічності автомобіля. При цьому досягається зниження викидів з ВГ NO_x – в 8 разів, а канцерогенних вуглеводнів (БП) – більш ніж на порядок.

Нижче приведені розрахункові дані щодо зміни питомих витрат ($\delta\overline{З}_{(П+H_2)}$) на композитні палива при використанні водню як додаткового енергоносія, що віднесено до вартості початкового вуглеводневого палива

$$\delta\overline{З}_{(П+H_2)} = \left[(a \cdot g_П \cdot Ц_{H_2} - g_П \cdot Ц_П) + \right.$$
$$\left. + \overline{\eta}_e \cdot (1 - g_П) \cdot Ц_П - Ц_П\right] / Ц_П =$$
$$= (a \cdot \overline{Ц} - 1) \cdot g_П + \overline{\eta_e} \cdot (1 - g_П) - 1$$

де $a = H_П^{\ H} / H_{H_2}^{\ H}$ – співвідношення нижньої теплоти згоряння відповідно вуглеводневого палива (П) і водню (H_2);

$g_П$ – еквівалентна масова частка вуглеводневого палива, яку заміщено (за тепловиділенням) додатковим енергоносієм (наприклад, для водню і сучасного бензину), цей показник розраховується за формулою $g_{H_2} = a \cdot g_П \approx 0{,}37 \cdot g_П$;

$Ц_П$, $Ц_{H_2}$ – вартість одиниці маси або енергетичної вартості ($\overline{Ц}'$) відповідно вуглеводневого палива і водню, грн./кг, грн./ГДж, $\overline{Ц} = Ц_{H_2} / Ц_П$;

$\overline{\eta}_e$ – коефіцієнт зниження витрати вуглеводневого палива при експлуатації автомобіля за рахунок підвищення ефективності спалювання збіднених композитних сумішей.

Оскільки при змішаному регулюванні подачі водню в камеру згоряння ДВЗ на режимах Європейського міського їздового циклу $\eta_e \cong (1 - g_П)$, отримано

$$\delta\overline{З}_{(П+H_2)} = \left[(a \cdot \overline{Ц} - 1) \cdot g_П + (1 - g_П)^2 - 1\right] =$$
$$= \left[g_П^{\ 2} + g_П \cdot (a \cdot \overline{Ц} - 3)\right]$$

За рахунок математичної формалізації встановлено

$$y = x_1^2 + x_1 \cdot (a x_2 - 3),$$

де $y = \delta\overline{З}_{(П+H_2)}$, $x_1 = g_П$, $x_2 = \overline{Ц}$, що дозволяє провести дослідження екстремуму функціонала при $Ц_{П\ В.П.(H_2)} > Ц_{П\ В.П.(П)}$.

Результати аналізу рівняння, з урахуванням відмічених особливостей за вартісними показниками водню при трьох значеннях $\overline{Ц}$ і $\overline{Ц}'$ наведено на рис. 5.

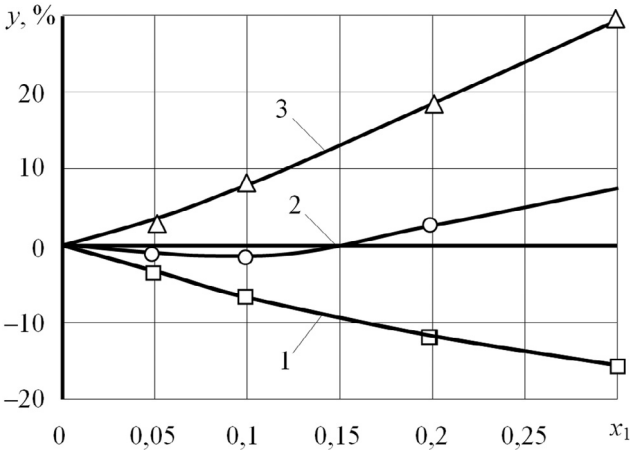


Рис. 5. Вплив часткового заміщення бензину воднем на зміну питомих експлуатаційних витрат по паливній складовій: лінія 1 – $\overline{Ц}' = 2{,}2$; лінія 2 – $\overline{Ц}' = 3{,}0$; лінія 3 – $\overline{Ц}' = 4{,}0$

Дані, які наведено на рис. 5, свідчать, що в умовах міської експлуатації легкових автомобілів з ДВЗ з іскровим запалюванням сумарні паливні витрати при використанні збіднених бензоводневоповітряних сумішей (навіть без урахування відверненого екологічного збитку) не перевищують аналогічних показників в порівнянні з бензином при $\overline{Ц}' \cong 3{,}0$ і $g_п \le 0{,}15$. А при 2,2 і $g_п$=0,3 рівень зниження сумарних витрат на паливо складає ~15 %, що свідчить про доцільність використання водню в якості додаткового палива.

Запропоновано нову технологію перетворення енергії первинних джерел шляхом створення геліо- та вітро-водневих заправних станцій для забезпечення автотранспорту і судових енергоустановок екологічно чистим паливом – воднем. Застосування у складі СВВС оригінальної електролізної технології в порівнянні з традиційними електролізерами забезпечує зниження енерговитрат на 10–15 % на одиницю виробленого продукту. При цьому забезпечується генерація водню і кисню під високим тиском, що створює необхідні умови для використання цього електролізного обладнання в без компресорних автозаправних комплексах.

Встановлено, що ініціюючі властивості водню роблять його надзвичайно ефективним для застосування в автомобільних ДВЗ в якості додаткового палива, що забезпечує істотне поліпшення їх економічних і екологічних показників, в першу чергу за рахунок зниження викидів канцерогенно-мутагенних сполук в ВГ.

Використання геліо- та вітро-енергетичних комплексів для забезпечення автотранспорту і судових енергоустановок воднем дозволить знизити залежність України від імпорту автомобільних вуглеводневих палив і значно поліпшить стан навколишнього середовища в рекреаційних зонах і територіально-промислових регіонах півдня України. Разом з тим, подальшого розвитку потребує вирішення проблеми коректного визначення відверненого екологічного збитку при заміні воднем традиційних вуглеводневих палив з урахуванням всіх чинників нега-

тивного впливу відпрацьованих газів, особливо їх канцерогеновмісних складових на оточуюче середовище, що сприятиме підвищенню інвестиційного рейтингу розробок в галузі використання відновлювальних джерел енергії з застосуванням водневих технологій. Запропоновані технічні рішення можуть бути використані для вирішення аналогічних проблем, що характерні для багатьох держав, у яких туристичний бізнес є важливою складовою їх економіки.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ:

1. Кудря С.О. Нетрадиційні та відновлювальні джерела енергії: підруч. / С.О. Кудря. – К.: НТУУ «КПІ», 2012. – 492 с.

2. Соловей В.В., Оболенский М.А., Бастеев А.В. Активация водорода и водородсодержащих энергоносителей. – Киев: Наук. думка, 1993. – 168с.

3. Соловей В.В., Жиров А.С., Шевченко А.А. Влияние режимных факторов на эффективность электролизера высокого давления // Сб. трудов Междунар. науч.-техн. конф. «Совершенствование турбоустановок методами математического и физического моделирования» (21-25 сентября 2003 г., г. Харьков) – С. 250 – 254.

4. Соловей В.В., Гриценко А.В., Внукова Н.В. Ризики техногенно-екологічного характеру при експлуатації об'єктів автотранспортної інфраструктури // Экология и промышленность. – № 3(28). – 2011. – С. 37–40.

5. Пат. № 103681 Україна, МПК[6] С 25В 1/12. Пристрій для одержання водню високого тиску / В.В. Соловей, А.А. Шевченко, А.Л. Котенко, О.О. Макаров (Україна). – № 2011 15332; Заявл. 26.12.2011; Опубл. 10.07.2013, Бюл. № 21. – 4 с.

6. Канило П.М. Топливно-экологические проблемы и перспективы / П.М. Канило. – Х.: ХНАДУ, 2013. – 272 с.

7. Канило П.М., Соловей В.В., Костенко К.В. Проблемы загрязнения атмосферы городов канцерогенно-мутагенными супертоксикантами // Вестн. Харк. нац. автомоб.-дор. ун-та. – 2011. – Вып. 52. – С. 47–53.

ТЕРМОДИНАМІЧНІ ТА ТЕПЛОФІЗИЧНІ ОСНОВИ ПЕРЕТВОРЮВАННЯ ЕНЕРГІЇ В МЕТАЛОГІДРИДНИХ УСТАНОВКАХ

Увага до використання водню в якості альтернативного виду палива існує вже не одне десятиріччя. Це обумовлено як досягнутим за останнім часом технологічним прогресом у розглянутій області, так і привнесеними економічними обставинами, які пов'язані з високою ціною на викопні енергетичні ресурси та політичними аспектами формування ринку енергоносіїв. Не в останню чергу перспективи розвитку екологічно чистої енергетики визначаються забрудненням навколишнього середовища продуктами згоряння та прогнозованих змін клімату в результаті парникового ефекту. Воднева енергетика забезпечить більш високі і стійкі темпи економічного розвитку, зменшить загрозу незворотних змін клімату. Використання новітніх металогідридних технологій дозволить істотно інтенсифікувати розвиток водневої енергетики. Металогідридні пристрої, незалежно від області застосування, є енергоперетворювальними об'єктами, тому розробка науково-технічних принципів їхнього створення є новим науковим напрямком сучасної теплоенергетики [1]. У цих пристроях основним робочим вузлом є металогідрид, який грає роль енергоперетворювального елемента, в якому енергія споживається у формі теплоти і потім трансформується в потенційну енергію стисненого газу або частково перетвориться в енергетично нерівноважні форми водню. Здатність зворотних гідридів інтерметалічних сполук багаторазово сорбувати і десорбувати водень при істотно різних тисках, рівень яких визначається температурним потенціалом теплового впливу, може бути використана для термохімічного компримування водню. Цю властивість металогідридів покладено в основу термохімічної технології стиснення водню, що здійснюється за допомогою термосорбційного компресора (ТСК). В такому компресорі екзотермічні і ендотермічні процеси сорбції та десорбції виконують функції, які аналогічні процесам всмоктування і нагнітання в механічному компресорі [2].

Стиснення водню в ТСК є наслідком наступної сукупності теплових і термохімічних процесів. Водень, термодинамічний стан якого характеризується параметрами точки 1 (p_1, T_1), як показано на рис. 1, вступаючи в контакт з гідридоутворюючим матеріалом, сорбується в ізобарно-ізотермічному процесі 1–2 з виділенням теплоти фазового переходу водню з вільномолекулярного в псевдоконденсований стан в металогідридній матриці. У точці 2 процес сорбції припиняється і до металогідриду підводиться тепло. Шляхом нагріву в політропному процесі 2–3 до температури T_2 металогідрид переводиться в стан, при якому водень десорбується при тиску $p_2 > p_1$. Підведення теплоти в ізобарно-ізотермічному процесі 3–4 викликає дисоціацію металогідриду і виділення водню з параметрами p_2 і T_2. Для стиснення нової порції водню в ТСК металогідрид охолоджується в процесі 4–1 до вихідної температури T_1.

Таким чином, за допомогою металогідридного ТСК здійснюється пряме перетворення теплоти в потенційну енергію стисненого водню, минаючи проміжні стадії перетворення енергії в ланцюзі «тепло – стислий водень», що має місце в існуючій технології компримування газу. Основною перевагою термосорбційних компресорів у порівнянні з механічними є те, що вони забезпечують високий ступень стиснення робочого тіла з незначним підвищенням температури, тобто цей процес є наближеним до ізотермічного стиснення. Ця особливість процесів стиснення та розширення робочого тіла значно підвищує ефективність термодинамічних циклів (незалежно від перепаду температур), що відповідно наближує їх до циклу Карно. Ефективність використання теплоти, що споживається від зовнішнього джерела кінцевої ємності в металогідридній енергоперетворювальній установці, залежить від вибору параметрів термосорбційних процесів. Визначено умови, за яких забезпечується максимальна корисна робота циклу

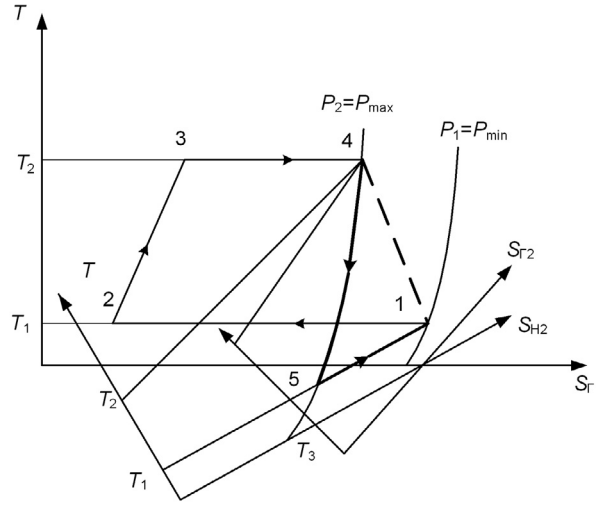


Рис. 1. Зображення циклу термохімічного стиснення водню в металогідридному ТСК: 1 – 2 – ізобарно-ізотермічний процес сорбції водню при p_{min}; 2 – 3 – політропний процес нагрівання металогідриду; 3 – 4 – ізобарно-ізотермічний процес десорбції водню при p_{max}; 4 – 5 – ізобарний відвід теплоти від компримованого водню; 4 – 1 – політропний процес відведення теплоти від гідриду; 5 – 1 – ізотермічне розширення водню при T_1 до вихідного тиску p_1

металогідридної енергоперетворювальної установки [3]. Зроблено висновок про те, що процес стиснення водню в ідеальному термосорбційному компресорі здійснюється оптимальним образом з термодинамічної точки зору.

Розглянута теплова взаємодія процесів в енергоустановці з ТСК при підводі теплоти від зовнішнього джерела з фіксованими значеннями верхньої температури T_{max}. Температура нижнього джерела нескінченої ємності складала T_0. В якості зовнішнього джерела теплоти використовувався теплоносій з кінцевим значенням теплоємності, який в процесі ізобарного відбору теплоти знижує температурний потенціал. Теплота, що відбиралася від джерела, може в різних пропорціях розподілятися між процесами, що протікають в самому ТСК і в інших елементах енергетичної установки – теплообмінниках і розширювальній машині.

Можливі три варіанти процеса розширення між фіксованими значеннями тисків p_{max} і p_{min}, рівень яких визначається температурними потенціалами процесу десорбції та навколишнього середовища. В першому випадку робоче тіло при розширенні до тиску p_2 досягає температури $T_2=T_0$.

Другий випадок відповідає такому співвідношенню між параметрами, при якому робоче тіло в процесі адіабатного розширення до тиску p_2 буде мати більш високу температуру в порівнянні з T_0, тобто $T_1 > T_0$. Цей випадок може бути віднесений до процесів виробництва механічної енергій з недостатнім тиском потоку. Недовикористання температурного потенціалу робочого тіла в цьому процесі за відсутністю регенерації теплоти призводить до значних енергетичних витрат.

В третьому випадку робоче тіло в процесі розширення від p_{max} до p_{min} досягає значення температури нижчої, ніж T_0 ($T_2 < T_0$). Робоче тіло при розширюванні до тиску p_2 досягає температури T_2, більш низької, ніж температура навколишнього середовища T_0. Незважаючи на те, що в третьому випадку вироблення механічної енергії буде найменшим із усіх розглянутих варіантів, цей недолік компенсується можливістю підвищити коефіцієнт використання теплоти в схемі за рахунок комбінованого вироблення механічної енергії й холоду.

Вище були розглянуті випадки адіабатного розширення робочого тіла, однак аналогічні міркування можуть бути проведені для ізотермічного розширення з тією лише різницею, що для здійснення такого процесу необхідно забезпечити підведення теплоти для підтримки сталості внутрішньої енергії газу.

Визначено умови, за яких забезпечується максимальна корисна робота циклів металогідридних установок. Розглянуто адіабатний процес розширення водню. Маса робочого тіла, що циркулює в циклі, складає

$$m_{H_2} = \frac{c_p^{т}\left(T_{max} - T_{дес}\right)}{c_{p_{H_2}}\left(T_{max} - T_{дес}\right) + q_s}, \qquad (1)$$

де $c_p^{т}$ – теплоємність теплоносія;

$c_{p_{H_2}}$ – теплоємність водню;

q_s – тепловий ефект фазового переходу;

$T_{дес}$ – температура десорбції.

Маючи значення температури в кінці адіабатного процесу розширення водню, яке в даному циклі дорівнює температурі навколишнього середовища, та знаючи перепад тисків в ТСК, можливо отримати значення температури T_2 за виразом

$$T_2 = T_1\left[\exp\frac{\left(T_{дес} - T_1\right)\cdot q_s}{R_{H_2}\cdot T_{дес}\cdot T_1}\right]^{\frac{k_c - 1}{k_c}}, \qquad (2)$$

де R_{H_2} – газова стала робочого тіла;

k_c – сорбційна ємність металогідриду.

Використовуючи формулу (2), отримано рівняння для визначення роботи циклу $L_{ад}$ енергетичної установки з ТСК при адіабатному розширенні водню

$$L_{ад} = \frac{k_c}{k_c - 1}\cdot\frac{c_p^{т}\left(T_{max} - T_{дес}\right)R_{H_2}T_1\left[\exp\frac{q_s\left(T_{дес} - T_1\right)}{R_{H_2}T_{дес}T_1} - 1\right]}{q_s + c_{p_{H_2}}\left[T_1\exp\frac{q_s\left(T_{дес} - T_1\right)}{R_{H_2}T_{дес}T_1}\right]}. \qquad (3)$$

При використанні замість адіабатного процесу розширення водню ізотермічного за умов $T_{із} >> T_{дес}$ розрахункові рівняння для визначення маси робочого тіла m_{H_2} та роботи цикла $L_{із}$ мають вид

$$m_{H_2} = \frac{c_p'\left[\left(T_{max} - \frac{L_{із}}{c_p}\right) - T_{дес}\right]}{q_s}, \qquad (4)$$

$$L_{із} = \left[\left(T_{max} - \frac{L_{із}}{c_p'}\right) - T_{дес}\right]\times \times c_p'\left(T_{max} - \frac{L_{із}}{c_p'}\right)\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_{дес}}\right). \qquad (5)$$

Для варіанту з ізотермічним розширенням водню при $T_{із} = T_{дес}$ робота циклу складає величину

$$L_{із} = \left[c_p'\left(T_{max} - T_{дес}\right) - L_{із}\right]\cdot T_{дес}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_{дес}}\right). \qquad (6)$$

При комбінованому виробленні механічної енергії і холоду маса робочого тіла та робота цикла розраховується за формулами

$$m_{H_2} = c_p'\frac{\left(T_{max} - T_{дес}\right)}{q_s}, \qquad (7)$$

$$L_{ад} = \frac{k_c}{k_c - 1}\cdot\frac{R_{H_2}T_1\left(T_{max} - T_{дес}\right)}{q_s}\left\{1 - \left[\exp\frac{q_s\left(T_{дес} - T_1\right)}{R_{H_2}T_{дес}T_1}\right]\frac{k_c}{k_c - 1}\right\}. \qquad (8)$$

З використанням формул (3), (5), (6) і (8) проведені розрахунки питомої роботи в розглянутих циклах в залежності від температури десорбції водню в температурному діапазоні 300–700 К. Аналіз результатів показав, що максимальну ефективність має цикл з ізотермічним розширенням робочого тіла при $T_2 > T_{дес}$. Для цього циклу характерним є мінімальна кількість робочого тіла, що циркулює в контурі. Це призводить до зменшення металоємності та габаритів основних елементів теплоенергетичних установок на базі металогідридних ТСК.

Відповідно, холодопродуктивність циклу Q_x дорівнює

$$Q_x = m_{H_2} c_{pH_2} (T_1 - T_{min}). \quad (9)$$

Результати розрахунку питомої роботи, що одержується в розглянутих циклах $L_ц$, залежно від температури десорбції водню, для різних значень максимальної температури джерела теплоти, наведені на рис. 2.

Графік залежності $L_ц = f(T_{дес})$ має максимум в області значення $T_0 < T_{дес} < T_{max}$. Оптимальне значення температури процесу десорбції водню в ТСК, що забезпечує максимальну роботу розглянутих циклів, визначається з умови

$$\frac{\partial L_ц}{\partial T_{дес}} = 0. \quad (10)$$

Аналіз результатів, що представлені на рис. 2, показав, що максимальну ефективність має цикл із ізотермічним розширенням робочого тіла при $T_2 > T_{дес}$. Крім того, для цього циклу характерна мінімальна кількість робочого тіла, що циркулює в контурі, що є позитивним чинником, тому що приводить до скорочення металоємності й габаритів основних елементів теплоенергетичних установок на базі металогідридних ТСК.

Встановлено, що за допомогою металогідридного термосорбційного компресору здійснюється пряме перетворення теплоти в потенційну енергію стисненого водню. Показано, що ступінь термодинамічної досконалості термохімічного способу перетворення первинної енергії у формі теплоти в енергію компримованого водню перевершує по ефективності механічний спосіб, причому з ростом ступеня стиску переваги термосорбційного компресору проявляються в більшій мірі.

Для оцінки ефективності застосування водневих енергоперетворювальних комплексів необхідно розробити методику дослідження металогідридних систем та виділити модулі, які відображають основні етапи їх створення. В першу чергу необхідно визначити кількість генераторів-сорберів для термосорбційного компресора. Основною вимогою при цьому є забезпечення безперервної подачі водню споживачеві у заданому обсязі з необхідними термодинамічними характеристиками. В металогідридних установках подібною системою є термосорбційний компресор, що складається з декількох генераторів-сорберів, роботу яких організовано таким чином, що фази нагнітання водню кожним з них, чергуючись у часі, зливаються в безперервний процес подачі стиснутого водню в магістраль високого тиску компресора.

Далі обирається тип часового циклу роботи генератора-сорбера. Вибір типу циклів залежить від тривалості циклів всмоктування та нагнітання, а також потужності підводу та відводу теплоти. Для систем неперервної дії найбільш прийнятним є симетричний цикл. Важливим етапом проектування металогідридних систем є визначення параметрів роботи та характеристик генераторів-сорберів. При цьому слід враховувати, що режим роботи генераторів-сорберів повинен задовольняти умовам безперервності подачі водню та забезпеченню найбільшого ККД. Це потребує визначення ряду ключових параметрів, що характеризують енергетичну ефективність роботи компресора – тиску нагнітання, ступеня стиснення, тривалості циклів та ін.

Одним з основних етапів алгоритму є розрахунок процесів тепломасопереносу в шарі металогідриду. Враховуючи складність процесів, що проходять в металогідридному шарі та істотний вплив на них конструктивних і технологічних параметрів генераторів-сорберів, найбільш ефективним засобом розв'язання цієї задачі є застосування методів математичного моделювання.

Математична модель процесів, що відбуваються в системі «метал – водень», складається з комплексу фундаментальних рівнянь, які включають рівняння нерозривності, теплопровідності та рівняння стану газоподібного водню. Але в термосорбційних установках, поряд з переносом тепла й маси, йде ще й хімічна реакція, в результаті якої відбувається виділення – поглинання водню інтерметалічними сполуками. Тому при розробці математичної моделі процесу тепломасообміну необхідно враховувати також кінетику термосорбційних процесів [4]. Оскільки до цього часу не встановлено детального механізму опису кінетики реакції взаємодії металогідриду з воднем, у роботах різних авторів використовується рівняння, яке якісно описує основні закономірності процесу.

Для визначення швидкості топохімічних реакцій, до яких належить реакція взаємодії водню з гідридами, була використана залежність [5]

$$\frac{d\chi}{d\tau} = \pm k \exp\left(-\frac{E}{R_{H_2} T}\right) \left[\frac{p - p_д(T,\chi)}{p_д(T,\chi)}\right] (\chi_{max} - \chi), \quad (11)$$

де $k = f(p, T)$ – константа швидкості реакції;
E – енергія активації;
$p_д$ – тиск десорбції водню;
χ – поточна масова концентрація водню в металогідриді.

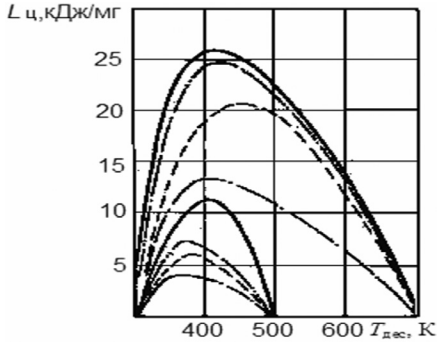


Рис. 2. Залежність питомої роботи циклу від температури десорбції в ТСК:
----- – цикл із адіабатним розширенням водню при $T_2 > T_{дес}$;
___ – цикл із ізотермічним розширенням водню при $T_2 > T_{дес}$;
_..._ – цикл із ізотермічним розширенням водню при $T_2 > T_{дес}$;
_._ – цикл із адіабатним розширенням водню при T2 > Тдес

Константа швидкості різних хімічних реакцій визначається, як правило, експериментальним шляхом. На жаль, дані про величину константи швидкості топохімічної реакції процесу сорбції – десорбції водню визначені тільки для конкретних матеріалів, які отримані за певних умов. Слід зазначити, що величина тиску й температури для різних реакцій у кожен момент часу мають різну величину, про що свідчить нахил плато в *PCT* – діаграмі системи «метал – водень», тому в розрахунках для визначення константи швидкості використовується її усереднене значення.

Таким чином, для підвищення ступеня адекватності математичної моделі процесу тепломасообміну в металогідридах доцільно в рівняння для визначення швидкості хімічної реакції (11) ввести константи рівноваги, які є сталими величинами для конкретних умов протікання реакції, що дозволить більш точно описати процес сорбції – десорбції водню. Через те що реакція взаємодії металогідриду з воднем є гетерогенною, розрахунок процесу тепломасообміну повинен базуватися на основних положеннях термодинаміки гетерогенних процесів. У хімічних процесах одночасно діють два протилежних фактори – ентропійний й ентальпійний, сумарний ефект яких і визначає зміну енергії Гіббса ΔG. Для ряду гідридоутворюючих металів стандартні ентальпія ΔH та ентропія ΔS гідридоутворення знаходяться із співвідношення Вант-Гоффа. Ентальпія приймається приблизно рівною тепловому ефекту реакції зі зворотним знаком. Значення ентропії для всіх метал-водневих систем приблизно відповідають зміні ентропії при зникненні одного моля газоподібного водню в результаті його переходу у тверду фазу (~ 120 Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$).

Використовуючи ентропійний метод розрахунку для гідридів відповідного класу, можливо визначити зміну енергії Гіббса

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 + \\ + \int_{298}^{T} \Delta c_p dT - T\int_{298}^{T} \Delta c_p \frac{dT}{T}, \quad (12)$$

де c_p – масова теплоємність гідридоутворюючого металу.

Ґрунтуючись на даних, отриманих експериментальним шляхом, можливо скористатися таким співвідношенням для визначення теплоємності гідридоутворюючого матеріалу [6]

$$c_p = 3{,}56 \cdot T^{0{,}8} + 6680\,\chi. \quad (13)$$

Далі визначаються константи рівноваги, після чого кінетичні дані можуть бути зображені через хімічний потенціал μ. Швидкість топохімічної реакції має прямий зв'язок з хімічним потенціалом і, як наслідок, зі зміною енергії Гіббса. В свою чергу, швидкість хімічної реакції є функцією масової концентрації водню й часу, про що свідчить рівняння (11).

З урахуванням того що ступінь перетворення водню α можна визначити як відношення виділеного об'єму водню до максимального об'єму, а також як $\alpha = \frac{p(T,\chi)}{p_д(T,\chi)}$, рівняння (11) набуває вигляду

$$\frac{d\chi}{d\tau} = A \cdot \frac{p(T,\chi)}{p_д(T,\chi) \cdot f_{пит.} \cdot \Delta\tau \cdot \Delta\mu}, \quad (14)$$

де $A = \Delta G_0 + RT \ln p$.

Таким чином, за допомогою рівняння (12) визначається швидкість топохімічної реакції при відсутності даних про константу швидкості, що дозволить проводити розрахунки для реакцій у широкому діапазоні зміни температури й тиску. Це дає можливість на етапі моделювання процесу тепломасообміну в системі «метал – водень» враховувати кінетику термосорбційних процесів, минаючи стадію складних експериментальних досліджень.

Досліджено явище температурного гістерезису та визначено його вплив на ефективність та параметри роботи енергоперетворювальних систем з використанням водню в якості робочого тіла при нестаціонарних режимах. Встановлено, що явище температурного гістерезису може розглядатися як величина, що призводить до таких змін в металогідридній системі, які потребують додаткових витрат енергії для повернення її в вихідний стан. Тому результати дослідження фізико-хімічної природи даного фактору та його вплив на характеристики нестаціонарних процесів, що протікають при термохімічній взаємодії водню з гідридоутворюючими матеріалами, є важливою складовою при розробці теорії тепломасообміну в енергоперетворювальних системах. Показано, що гістерезис оцінюється коефіцієнтом, який представляє собою відношення логарифмів тисків сорбції-десорбції водню при відповідній концентрації, а саме $K_г = \ln\frac{p_с}{p_д}$. Ідеальні *PCT* – ізотерми мають горизонтальне плато, але в реальних системах абсолютна горизонтальність залежить від типу інтерметалевих сполук.

Результати проведеного розрахункового аналізу дозволили виявити *PCT* – залежність, що найбільш точно враховує явище температурного гістерезису в процесі тепломасообміну в металогідридах. Загальний вид рівняння *PCT* – діаграми, конкретна форма якого залежить від виду концентраційної залежності $H_1(\Theta)$ парціальної мольної ентальпії взаємодії між атомами водню в металогідридній матриці, являє собою

$$x(\Theta) = \ln p - \ln p_0 = 2\ln\left(\frac{\Theta}{1-\Theta}\right) + \frac{H_1(\Theta)}{R_{H_2}T}, \quad (15)$$

де H^0 и S^0 – відповідно ентальпія та ентропія стандартного стану;

Θ – ступінь заповнення міжвузлів металогідридної матриці атомами водню;

$H_1(\Theta)$ – концентраційна залежність парціальної мольної ентальпії взаємодії між упровадженими атомами водню;

$\ln p = -\frac{\Delta S}{R_{H_2}} + \frac{\Delta H^0}{R_{H_2}T}$.

Наведене рівняння враховує не тільки нахил площадки плато тиску, але й дозволяє для багатокомпонентних гідридоутворюючих сплавів описувати переходи між двофазною областю плато й однофазними областями твердих розчинів водню. Це надає можливість при дослідженні процесу тепломасообміну із високим ступенем точності прогнозувати поведінку широкого кола гідридоутворюючих матеріалів в атмосфері водню.

Таким чином, математична модель процесу тепломасообміну в металогідридах набуває даного вигляду:

$$\frac{\partial T}{\partial \tau} = a_{\text{г}}\left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}\right) + \frac{\beta c_{\text{H}_2}}{c_{\text{г}}\rho_{\text{г}}} J \frac{\partial T}{\partial r}; \quad (16)$$

$$q_s \rho_{\text{г}} \frac{\partial \chi}{\partial \tau} = \lambda\left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}\right) + \beta c_{\text{H}_2} J \frac{\partial T}{\partial r}; \quad (17)$$

$$\chi(\Theta) = 2\ln\left(\frac{\Theta}{1-\Theta}\right) + \frac{H_1(\Theta)}{R_{\text{H}_2} T}; \quad (18)$$

$$\frac{1}{\xi R_{\text{H}_2}} \frac{\partial}{\partial \tau}\left(\frac{\text{Пр}}{T}\right) = \frac{Jp}{r} + p\frac{\partial J}{\partial r} + J\frac{\partial p}{\partial r} - \rho_{\text{г}}\frac{\partial \chi}{\partial \tau}; \quad (19)$$

$$J = h\frac{\Pi^3}{\mu'}\frac{p}{\xi R_{\text{H}_2} T}\frac{d_{\text{сер}}{}^2}{(1-\Pi)^2}\frac{\partial p}{\partial r}; \quad (20)$$

$$\frac{d\chi}{d\tau} = A \cdot \frac{p(T,\chi)}{p_{\text{д}}(T,\chi)\cdot f_{\text{пит.}}\cdot \Delta\tau \cdot \Delta\mu}; \quad (21)$$

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = R_{\text{H}_2} T, \quad (22)$$

де $a_{\text{г}}$ – коефіцієнт температуропровідності гідриду;
β – поправковий коефіцієнт;
$c_{\text{г}}$ – коефіцієнт теплоємності гідриду;
$\rho_{\text{г}}$ – густина гідриду;
J – щільність потоку водню;
ρ – коефіцієнт теплопровідності;
Π – пористість металогідриду;
ξ – коефіцієнт стисливості газу;
h – коефіцієнт фільтрації;
$d_{\text{сер}}$ – середній еквівалентний діаметр частки гідриду;
μ' – динамічний коефіцієнт в'язкості;
ν – об'єм;
a, b – віріальні коефіцієнти.

Систему рівнянь (15–21) замикають початкові й граничні умови III роду. Виконання теплотехнічних розрахунків металогідридних систем припускає заданими не тільки термосорбційні, але й теплофізичні характеристики застосованих матеріалів. Наявні 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.

Одним з найбільш ефективних шляхів ідентифікації теплофізичних характеристик є застосування інструментарію обернених задач теплопровідності, зокрема, для визначення коефіцієнтів ефективної теплопровідності металогідридів і його залежності від параметрів процесу взаємодії з воднем [7]. Математична модель тепломасопереносу в металогідриді в нелінійній постановці обумовлена залежністю теплофізичних властивостей і структурних характеристик металогідриду від параметрів термосорбційного процесу. Розв'язок описаної системи рівнянь відшукувався методом скінченних різниць.

Уточнена математична модель термосорбційної взаємодії металогідриду з воднем надає можливість змоделювати реальні процеси в металогідридних установках, що дозволяє використовувати її при розробці й створенні металогідридних елементів у системах транспортування, зберігання й енерготехнологічної переробки водню.

Розроблено алгоритм розрахунку термохімічних процесів в водневогідридних елементах з урахуванням кінетичного фактора, 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. На рис. 3 схематично зображена концепція створення моделі процесу тепломасообміну в металогідридах. Для цього використаний принцип модульного компонування. У кожному окремому модулі вирішувалося конкретне завдання, й результати, які було отримано в них, надалі використовуються в наступних модулях вхідні дані.

Блок-схема моделі процесу тепломасообміну в металогідридах складається з таких блоків: 1 – вихідних даних; 2 – крайових умов; 3 – у якому реалізується алгоритм розрахунку тепломасообміну; 4 – у якому реалізується алгоритм розрахунку швидкості реакції процесу; 5 – перевірки збіжності балансів у циклах і визначення часу процесу тепломасообміну; 6 – обробки результатів розрахунків.

Запропоновано удосконалену методику розрахунку процесу тепломасообміну з урахуванням кінетичного фактора та температурного гістерезису, що надає можливість змоделювати реальні процеси в металогідридних установках та використовувати її при розробці й створенні металогідридних елементів у системах транспортування, зберігання й енерготехнологічної переробки водню.

Для перевірки адекватності математичної моделі термосорбційних процесів в шарі металогідриду LaNi5Hx проведено порівняння результатів з експериментальними даними [8]. Відхилення значень масової витрати водню, що отримано в результаті розрахунку та експерименту, не перевищували 3,2 %, як показано на рис. 4.

За допомогою запропонованої математичної моделі тепломасопереносу в металогідридах можливе визначення просторово-тимчасових полів температур, концентрації водню, тиску й масової витрати водню в шарі металогідрида, які не можуть бути обчислені експериментальними шляхом і представляють значний науковий і практичний інтерес (рис. 5).

Встановлено, що більш суттєвий вплив має місце в розрахунках температурного поля особливо при високій інтенсивності теплового впливу. У цьому випадку різниця сягає 10–15 %, що підтверджує необхідність врахування кінетики процесів для металогідридних систем [9].

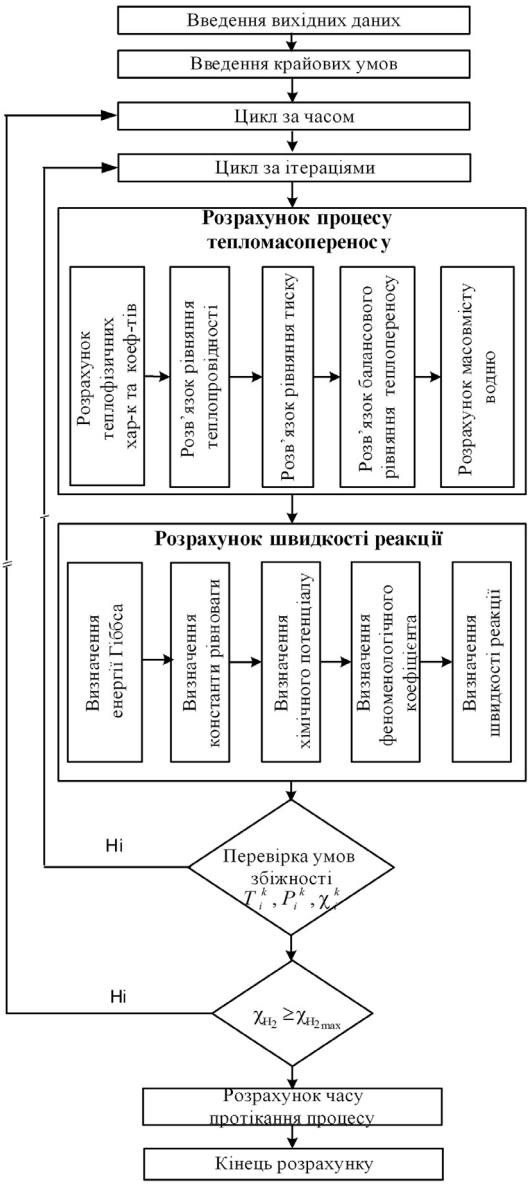


Рис. 3. Блок-схема моделі процесу тепломасообміну в металогідридній системі

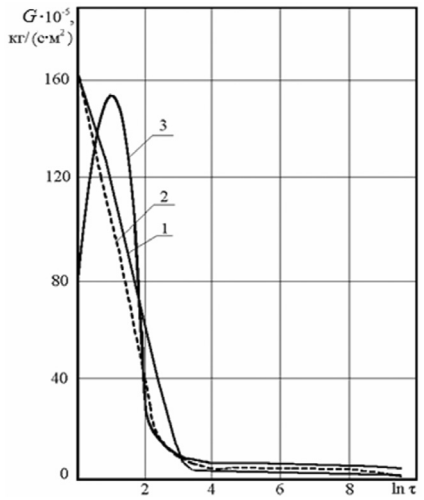


Рис. 4. Залежності питомої витрати водню G від величини ln τ: 1 – розрахунок процесу тепломасопереносу в металогідриді без урахування кінетичного фактора; 2 – розрахунок по розробленій уточненій математичній моделі процесу тепломасопереносу в металогідриді з урахуванням кінетичного фактора; 3 – експеримент

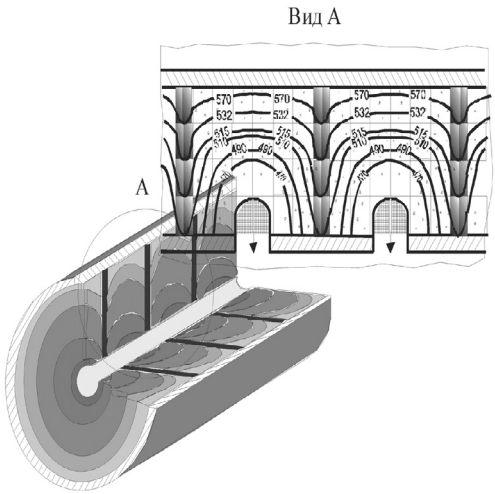


Рис. 5. Просторово-тимчасові поля температури в шарі металогідрида $LaNi_5H_x$ (значення температури наведено у кельвінах)

Таким чином, застосування даної методики у порівнянні з існуючими дає можливість з більшою точністю провести розрахунки роботи металогідридних систем різного цільового призначення та здійснити оптимальний вибір конструктивних та режимних параметрів при розробці металогідридних термосорбційних компресорів високого тиску складових водневих енергоперетворювальних систем.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ:

1. Соловей В.В., Ивановский А.И., Черная Н.А. Энергосберегающие технологии генерации и энерготехнологической переработки водорода // Компрессор. и энерг. машиностроение. – 2010. – № 2(20). – С. 21–24.

2. Соловей В.В., Ивановский А.И., Черная Н.А. Применение термосорбционных компрессоров для компримирования водорода // Сб. трудов 6 Международного симпозиума «ВЭБ-МПГ-2009» (5-6 ноября 2009 г., г. Москва, МИРЭА). " С. 79–92.

3. Кошельник О.В., Чорна Н.А. Визначення ефективності термодинамічних циклів водневих енергоперетворюючих установок // Вісник Національного технічного університету „ХПІ". – Харків: НТУ „ХПІ", 2012. – № 7. – Тем. вип. «Энергетические и теплотехнические процессы и оборудование». – С. 114–117.

*4. Соловей В.В., Кошельник А.В., Черная Н.А. Моделирование тепломассообменных процессов в металлогидридных теплоиспользующих установках // Пром. теплотехника. – 2012. – **34**, № 2. – С. 48–53.*

*5. Мацевитый Ю.М., Соловей В.В., Черная Н.А. Повышение эффективности металлогидридных элементов теплоиспользующих установок // Пробл. машиностроения. – 2006. – **9**, № 2. – С. 85–93.*

6. Артеменко А.Н., Дьяченко Е.И., Соловей В.В. Определение теплофизических свойств металлогидрида методом решения инверсной задачи теплопроводности // Пробл. машиностроения. – 1983. – Вып. 20. – С. 80–83.

7. Мацевитый Ю.М. Обратные задачи теплопроводности: В 2 т. Т. 2. Приложения. " Киев: Наукова думка, 2003. " 392 с.

8. Математическое моделирование рабочих процессов технологических металлогидридных систем с учетом кинетических факторов / В.И. Колосов [и др.] // ВАНТ. Сер. Ядерная техника и технология. – 1991. – № 2. – С. 51–53.

*9. Чорна Н. А. Удосконалення математичної моделі тепломасообмінних процесів у водневих металогідридних системах / / Проблемы машиностроения. – 2013. – **16**, №3.– С.68–72.*

МЕТАЛОГІДРИДНА ЕНЕРГОТЕХНОЛОГІЯ АКТИВАЦІЇ ВОДНЮ

Однієї з особливостей оборотної взаємодії гідридоутворюючих металів і сплавів з газоподібним воднем є ефект його сорбційного активування. Зазначений ефект підтверджується прямими й непрямими результатами численних експериментів і полягає в тому, що процеси утворення й розкладання металогідридів супроводжуються значними відхиленнями стану приповерхньої області газової фази від термодинамічної рівноваги. При цьому спостерігається емісія водневих атомів, атомних і молекулярних іонів, а також збуджених молекул з поверхні металогідриду в газову фазу.

Ця особливість, дозволяє розширити області практичного застосування водню в процесах гетерогенного каталізу, при запаленні водень-кисневих сумішей, у пристроях, що використовують водень як робоче тіло при подачі енергії від зовнішнього джерела, а також в електрофізичних пристроях. Так, теоретично й експериментально показано, що використання атомів і збуджених молекул водню в якості активаційної добавки до традиційних палив приводить не тільки до економії останнього, але й до зменшення змісту токсичних продуктів у відпрацьованих газах. Невелика – 0,5% домішка атомарного водню в зону горіння є настільки ж ефективної, що й добавка 10–12% звичайного молекулярного водню. Використання енергії збудження нерівноважних станів водню, представляється одним з досить перспективних шляхів рішення проблеми підвищення ефективності енергетичного устаткування й удосконалювання його екологічних характеристик.

Результати експериментальних досліджень дають підстави вважати, що збудження молекул водню, яки десорбуються з поверхні металогідридів має коливальний характер [1, 2]. Для одержання прямого експериментального доказу цього факту були проведені мас-спектрометричні виміри енергетичних станів молекул водню й дейтерію, які десорбуються з металогідридів.

Дослідження проводилися з використанням методу виміру кривих ефективності іонізації (КЕІ) молекул водню й дейтерію електронним ударом. Експериментально вимірювані КЕІ являли собою залежності струму іонів $H_2^+(D_2^+)$ що реєструється,від енергії іонізуючих електронів. Шляхом математичної обробки таких залежностей був усунутий вплив теплового розкиду енергій іонізуючих електронів на форму КЕІ й визначені набори значень вертикальних потенціалів іонізації молекул ізотопів водню [3].

Розрахункові значення вертикальних потенціалів іонізації, що відповідають переходам молекули H_2 зі стану з коливальним квантовим числом v у стан молекулярного іона H_2^+, з коливальним квантовим числом ν' відповідно до принципу Франка-Кондона можна визначити, використовуючи наближене аналітичне вираження (у припущенні, що можна зневажити можливими зсувами й розщепленням коливальних рівнів)

$$PI(v \to v') = PI_a - E_v + E_{v'},$$

де PI_a – адіабатичний потенціал іонізації молекули водню; E_v и $E_{v'}$ – енергії коливань нейтральної молекули на рівні ν і молекулярного іона на рівні ν' відповідно.

Для перших 4–5 коливальних рівнів молекулярного іона H_2^+ або D_2^+ енергію коливань $E_{v'}$ молекулярного іона H_2^+ (D_2^+) відповідно до [4] можна виразити наступною формулою

$$E_{v'} = \omega'_e(v' + \frac{1}{2}) - \kappa_e\omega'_e(v' + \frac{1}{2})^2,$$

де ω'_e – енергія коливального кванта;

$\kappa_e\omega'_e$ – постійна ангармонизма.

Аналогічне вираження справедливо й для енергії коливань нейтральної молекули

$$E_v = \omega_e(v + \frac{1}{2}) - \kappa_e\omega_e(v + \frac{1}{2})^2,$$

де ω_e – енергія коливального кванта;

$\kappa_e\omega_e$ – постійна ангармонизма.

Обчислення по наведених формулах (з урахуванням довідкових даних [5]) дають розрахунковий набір вертикальних потенціалів іонізації, що однозначно визначається коливальним станом вихідної нейтральної молекули. Таким чином, порівняння цих розрахункових даних з набором значень вертикальних потенціалів іонізації, отриманих експериментально, дозволяє ідентифікувати рівні, між якими відбувається перехід. А порівняння результатів для рівноважного водню й для водню, десорбованого з поверхні металогідриду дає можливість зробити висновок про стани вихідної молекули водню, що іонізується електронним пучком. У табл.1 наведено відповідні данні для рівноважного водню й водню, десорбированного зі сплаву $(Zr\text{-}V\text{-}Fe)H_x$.

Аналіз отриманих результатів свідчить, що для рівноважного молекулярного водню зафіксовані потенціали іонізації, що відповідають переходам тільки з основних ($\nu = 0$) станів вихідних молекул на різні коливально збуджені рівні молекулярних іонів. Для водню, десорбованого з металогідриду, зафіксовані потенціали іонізації, що відповідають переходам, як з основного стану (у стани з $\nu' = 0$, $\nu' = 2$, $\nu' = 3$, $\nu' = 4$), так і з першого коливального рівня де сорбованої молекули (у стани з $\nu' = 0$, $\nu' = 1$, $\nu' = 3$).

Таблиця1.

Вертикальні потенціали іонізації молекули H_2 з утворенням молекулярного іона H_2^+

Коливальне квантове число v молекули H_2	Коливальне квантове число v' іону H_2^+	Значення вертикальних потенціалів іонізації, еВ		
		Розрахунок за даними [5]	Результат обробки експериментальної КЕІ для рівноважного водню	Результат обробки експериментальної КЕІ для водню десорбованого зі зразка $(Zr\text{-}V\text{-}Fe)H_x$
0	0	15,426	15,420	15,43
0	1	15,697	15,685	–
0	2	15,952	15,943	15,94
0	3	16,191	16,184	16,18
0	4	16,413	16,400	16,40
1	0	14,910	–	**14,90**
1	1	15,182	–	**15,17**
1	2	15,436	–	–
1	3	15,675	–	**15,66**
1	4	15,897	–	–

Це дозволяє зробити висновок про те, що в складі водню, десорбованого з поверхні металлогидрида є аномально велика група коливально-збуджених молекул. Виходячи із цього, десорбований водень (дейтерій) можна представити у вигляді суміші молекул, що енергетично відповідають основному і першому коливальному рівням.

З метою вивчення практичних аспектів застосування досліджуваного ефекту була проведена серія експериментів, спрямованих на вивчення впливу металогідридної активації водню на пробійні та стаціонарні характеристики високовольтного тліючого розряду [6]. Дослідження проводилося на експериментальній установці, на основі вакуумного поста ВУП-4. Під ковпаком вакуумного поста була встановлена газорозрядна камера яка була оснащена системою дозованої подачі газу, системою управління температурою катода і системами контролю. Водень в розрядну камеру подавався через канали в катоді, які заповнювалися або порошкоподібним (2–30 мкм) інтерметалідом $LaNi_5$, або порошкоподібним, інертним до водню матеріалом (Al). Порівняльні експерименти проводилися в діапазоні температур катода (з $LaNi_5$ або з Al) T = 298–470 К і тиску в розрядної камері, рівному 1,0–12,1 Па. Під час вимірювань шляхом регулювання ЕРС джерела живлення змінювали величину розрядного струму і реєстрували напругу горіння розряду, а також напругу, при якому настає електричний пробій в газовому проміжку. Результати отриманих характеристик для ряду значень тиску в розрядної камері в залежності від температур катоду наведено на рис. 1.

З графіків, наведених на рис. 1 випливає, що найбільш важливою особливістю тліючого розряду у водні для системи з $LaNi_5 - H_2$ в порівнянні з $Al - H_2$ є зниження напруги горіння розряду в 1,3–2,2 рази, тобто залежність напруги на розрядному проміжку від струму така, що відповідає плазмоутворюючому середовищу з потенціалом іонізації більш низьким, ніж у стандартного водню. Крім того, для ряду значень параметрів вольт-амперні характеристики розряду для системи $Al - H_2$ мають падаючий характер, що відповідає аномальному тліючому розряду.

Крім вольт-амперних характеристик були виміряні залежності напруги пробою від тиску $P_к$ в розрядної камері, які було отримано для розряду в активованому ($LaNi_5$) і стандартному (Al) водні при температурі пористого наповнювача 388 К (рис. 2). Ці залежності підтверджують справедливість припущення про зниження потенціалу іонізації водню, що утворюється в двофазної системі $LaNi_5 - H$.

На рис. 3 наведені порівняльні вольт-амперні характеристики для водню і аргону, звідки випливає, що водень, активований на $LaNi_5$, по розрядними характеристиками наближається до аргону, який має істотно більш високу іонізаційну здатність в порівнянні зі звичайним воднем, що особливо важливо з точки зору, практичного застосування досліджуваного ефекту.

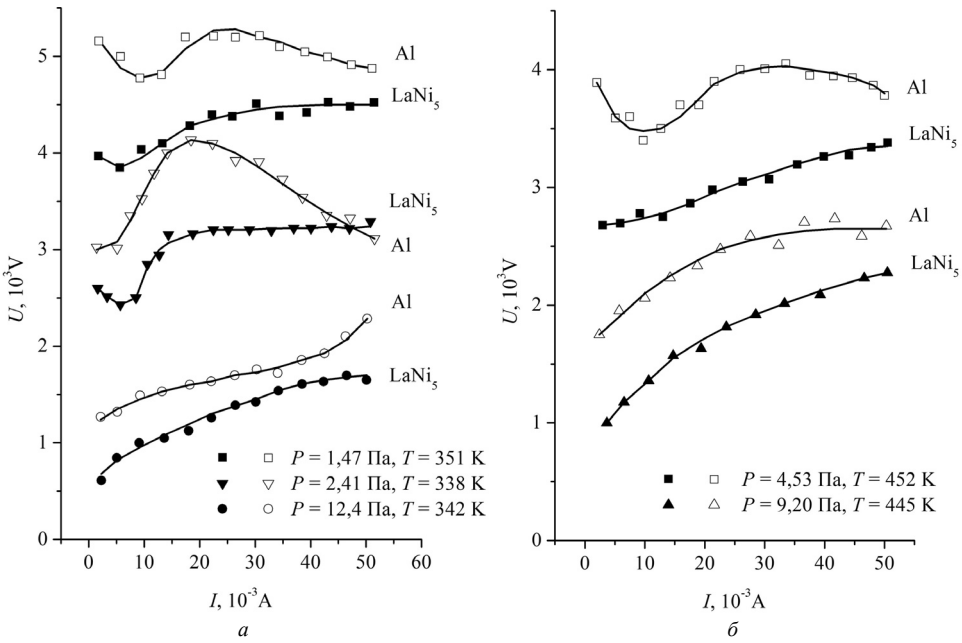


Рис. 1. Вольт-амперні характеристики високовольтного тліючого розряду в водні в залежності від тиску та температури

Одним з можливих факторів, що призводить до активації водню з подальшою десорбцією його в газову фазу, є ізобарний гістерезис. На практиці, гістерезис в системах метал-водень має місце, коли тиск утворення гідриду вище, ніж тиск його розкладання. Як відомо [7], вищезазначений ефект виникає через різні параметрів кристалічних граток вихідної матриці металу і гідриду металу, що призводить до виникнення пружних напружень у матриці в процесі утворення (розкладання) гідриду. Внаслідок цього, металева матриця набуває надлишкову енергію, яка може бути передана атомам водню, які дифундують до поверхні з наступною десорбцією. Поглинання водню металом призводить до появи дефектів, тріщин, а також дроблення вихідної матриці, все це призводить до утворення поверхневих областей надзвичайно активних по відношенню до емісії збуджених і заряджених частинок. Чим більш інтенсивно диспергування, тим більше локалізація надлишку енергії кристалічної решітки, що призводить до збудження нерівноважних електронів і активації процесу десорбції водню, оскільки розсіювання цієї енергії в твердому тілі малоефективне.

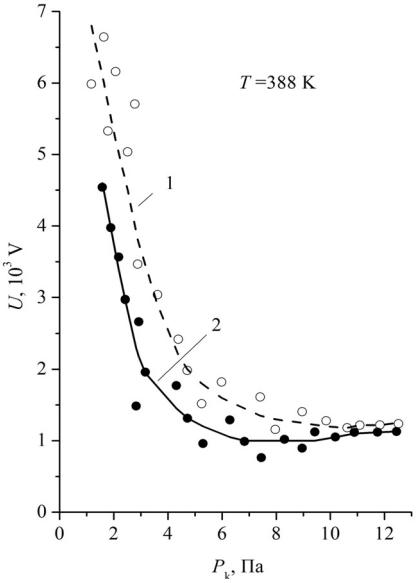


Рис. 2. Залежності пробійної напруги від тиску в розрядної камері: 1 – водень, що напускається через пористий Al; 2 – водень, що напускається через дисперсний шар $LaNi_5$

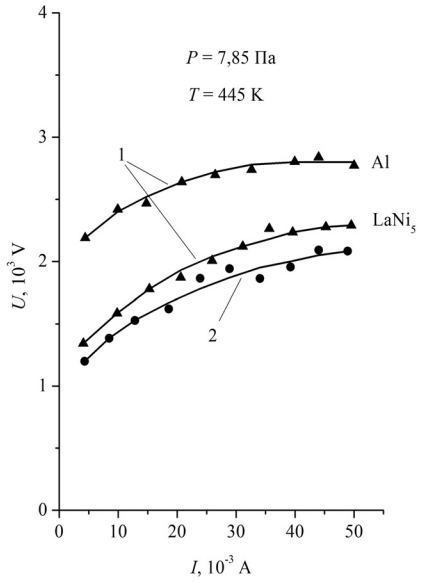


Рис. 3. Порівняння вольт-амперних характеристик: 1 – для H_2; 2 – для Ar

Таким чином, враховуючи викладене, можна виділити наступні чинники, що призводять до активації водню при його взаємодії з гідридоутворюючими матеріалами.

1. Виділення енергії, яка індукується пружною і пластичною деформацією матриці гідридоутворюючого матеріалу в процесі термосорбційної взаємодії з воднем.

2. Екзоеміссія заряджених і збуджених частинок в результаті:

- хімічної дії (розпад гідроокисній плівки на поверхні металу в атмосфері водню та сегрегація кластерів перехідних металів на поверхні);
- фізичної дії (виникнення дефектів, неоднорідностей структури і мікропор, як результат інтенсивного обміну зарядом і прискорення частинок в локальних електричних полях);
- механічної дії (руйнування металевої матриці, поява тріщин і, як наслідок, підвищення вільної енергії і поява "розірваних" хімічних зв'язків).

3. Безрекомбінаційна десорбція протонів або атомів водню,що дифундують до поверхні розподілу фаз.

4. Рекомбінація десорбованих атомів водню в молекули з збудженням різних ступенів свободи.

5. Процеси нерівноважного енергообміну при зіткненнях між частками що емітуються (вторинні процеси).

Фактично, всі вищезгадані механізми утворення активованого водню взаємопов'язані між собою і, як правило, супроводжують один одного. При десорбції водню з металогідридів, головним чинником термодинамічної активації є різниця між хімічними потенціалами водню в газовій фазі і в металевій матриці, де вона «законсервована» у метастабільному нерівноважному стані [8].

Отримані результати з високим ступенем достовірності дозволяють стверджувати, що використання явища металогідридної активації дозволяє поліпшити енергетичні характеристики практично всіх типів енергоперетворюючих пристроїв, що використовують водень у якості робочого тіла. Зокрема, у разі газорозрядних електрофізичних пристроїв, металогідридна активація дозволяє знизити напруги запалювання і горіння розряду в активованому водні, підвищити надійність запуску і роботи систем, а також знизити енерговитрати на здійснення робочого процесу.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ:

*1. Allan M., Wong S.F. Effect of Vibrational Exitation on Dissociative Attachment in Hydrogen. // Phys. Rev. Letters. – 1978. – **41**, № 26. – P. 1791–1794.*

2. Технологический плазменный источник отрицательных ионов / В.Н. Бориско, Е.В. Клочко, М.В. Лотоцкий, Ю.Ф. Шмалько // Вопр. атомн. науки и техники. Сер. Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. – 1998. – Вып. 3(69), 4(70). – С. 179–182.

*3. Mass-spectrometry determination of vibrationally excited states of molecules hydrogen desorbed from the surface of metal hydrides / Yu. F.Shmal'ko, V.V. Solovey, M.V. Lototsky, Ye.V. Klochko. // Int. J. Hydrogen Energy. – 1995. – **20**, № 5. – P. 357–360.*

4. Гейдон А. Энергии диссоциации и спектры двухатомных молекул. – М.: Изд-во иностран. лит-ры, 1949. – 304 с.

5. Хьюбер К.П., Герцберг Г. Константы двухатомных молекул. – М.: Мир, 1984. т. 1. – 408 с.

*6. The effect of metal-hydride activation of hydrogen and investigation of its influence on the characteristics of gas- discharge hydrogen-using energy conversion devices / V.V. Popov, A.V. Basteev, V.V. Solovey, [et al.] // Int. J. of Hydrogen Energy. – 1996. – **21**, Issue 4. – P. 259–265.*

7. Водород в металлах. Т. 2 Прикладные аспекты / Под ред. Г. Алефельда, И. Фелькля. – М.: Мир, 1981. – 430 с.

8. Активирование водорода в системах водород – гидрид интерметаллида / А.Н. Подгорный, В.В Соловей, Ю.Ф Шмалько [и др.] // Вопр. атом. науки и техники. Сер. Атом.-водород. энергетика и технология. – 1987. – № 1. – С. 68–72.

ВИСОКОЕФЕКТИВНІ ЕЛЕКТРОКАТАЛІТИЧНІ СИСТЕМИ ДЛЯ ВОДНЕВО-КИСНЕВИХ ПАЛИВНИХ ЕЛЕМЕНТІВ НА ОСНОВІ ГІБРИДНИХ ВУГЛЕЦЬ-МЕТАЛОВМІСНИХ НАНОСТРУКТУРОВАНИХ МАТЕРІАЛІВ

Одним з актуальних напрямків у водневій енергетиці при розробці перспективних воднево-кисневих паливних елементів (ПЕ) є цілеспрямований синтез активних, селективних і недорогих гетерогенних каталізаторів, оскільки основним каменем спотикання для масового виробництва ПЕ є відсутність таких каталізаторів. У даний час електрокаталізатори ПЕ, в основному, виготовляються з металів платинової групи [1], що перешкоджає масштабному комерційному застосуванню ПЕ. Один із способів зниження вартості таких електрокаталізаторів полягає в зменшенні витрат благородних металів за рахунок введення в склад каталізаторів дешевших 3d-металлів, збільшенні робочої поверхні каталізаторів та ефективному застосуванні вуглецевих носіїв з високорозвиненою поверхнею. Інший спосіб – створення гібридних композиційних функціональних матеріалів на основі багатокомпонентних систем з вуглецевими нанотрубками (ВНТ).

Електрохімічне відновлення кисню виконує головну роль для роботи ПЕ. Реакція відновлення кисню може протікати двома шляхами: прямим за 4-х електронним механізмом, або не прямим за 2-х електронним механізмом [2, 3]. Реакція електровідновлення кисню яка перебігає до води за 4-х електронним шляхом є найбільш бажаною, оскільки відомо, що відновлення кисню до води в ПЕ суттєво впливає на їх характеристики. На початку робіт для ПЕ застосовували платинові електроди [1], але їх висока вартість показала, що необхідно проводити дослідження для модифікації електродів, які б зменшували перенапругу відновлення кисню. Нанесені на вуглецеві носії метали в каталізаторах часто використовуються для прискорення електрохімічних процесів. Використання вуглецевих матеріалів з розвинутою поверхнею з платиновими каталізаторами в електродах ПЕ [2, 4] дозволило звернути увагу на вуглецеві електроди, модифіковані макроциклічними металокомплексами, які можуть відновлювати кисень до води в лужних розчинах [5, 6]. Різні вуглецеві матеріали [7], такі як, наприклад, вуглецевий порошок, вуглецеві волокна, вуглецеві нанотрубки, використовуються як носії для металевого каталізатора.

В даний час відомі наступні типи електрокаталізаторів відновлення кисню:

– вуглецеві матеріали (сажі, активоване вугілля, графіт, ВНТ, фулерени) [7, 8];

– метали (мікропорошки благородних і перехідних металів, а також їх сплави) [9];

– оксиди металів (шпінелі, перовскіти, прості і складні оксиди) [10, 11];

– халькогеніди (фази Шевреля (напр. $Mo_4Ru_2Se_8$) [12], сульфіди перехідних металів (напр. $Mo_xRu_yS_z$, $Mo_xRh_yS_z$) [13], або халькогеніди перехідних металів (напр. $(Ru_{1-x}Mo_x)_ySeO_z$) [13, 14].

– металорганічні комплекси (порфіринові, фталоціанінові, бензотетраазуленені та ін. комплекси d-металів) [15, 16];

– пірополімери та продукти піролізу комплексів (N4-комплекси d-металів, моно- і поліядерні координаційні сполуки) [17–20];

– вуглецеві матеріали, модифіковані ферментами (пероксидазою, лакказою та ін.) [21–23].

Багато в чому інтерес до кисневої реакції пов'язаний з втратами напруги, що виникають в електрохімічних пристроях [24–26]. Графічно це можна представити таким чином, наприклад для воднево-кисневого ПЕ, на рис. 1.

$E_{ід}$ – значення максимальної (ідеальної) напруги на елементі [27, 28].

$$E_{ід} = -\frac{\Delta G}{nF} \qquad (1)$$

З рисунку видно, що чим більше струму виводиться з ПЕ, тим більша втрата напруги. Якби в ПЕ не було втрат взагалі, напруга на елементі підтримувалася б на теоретичному рівні незалежно від струму елементу. Значення ідеальної напруги на елементі може бути розраховане з наявної величини зміни вільної енергії, з урахуванням відповідних стандартних таблиць [29, 30]. Реальна напруга на елементі залежить від різних параметрів і відрізняється від оборотного потенціалу елементу.

При роботі ПЕ, напруга елементу зменшується, тому що існують необоротні втрати, так звана поляризація або перенапруга. Втрати в паливному елементі можуть бути розділені на втрати через кроссовер (проникнення в електроліт і електрод) палива і внутрішні струми, активаційні, омічні та втрати за рахунок транспорту мас.

Омічні втрати відбуваються при виникненні омічної поляризації $\eta З_{ом}$, через опір міграції іонів в йонопровідному електроліті та опору потоку електронів і наявності постійного опору [27].

Втрати внаслідок масопереносу з'являються при концентраційній поляризації $\eta_{конц.}$, яка виникає при великих швидкостях реакції, коли реагенти реагують швидко і

концентраційний профіль будується між концентрацією реагентів на поверхні електроду та об'єму. У ПЕ в основному переважають концентраційні втрати при високій густині струму. У разі транспорту реагентів до поверхні електроду швидкість обмежується дифузією в порах, при цьому витрата реагентів швидка. Зазвичай масоперенос описується 1-м законом Фіка за рівнянням дифузії [27, 28, 31].

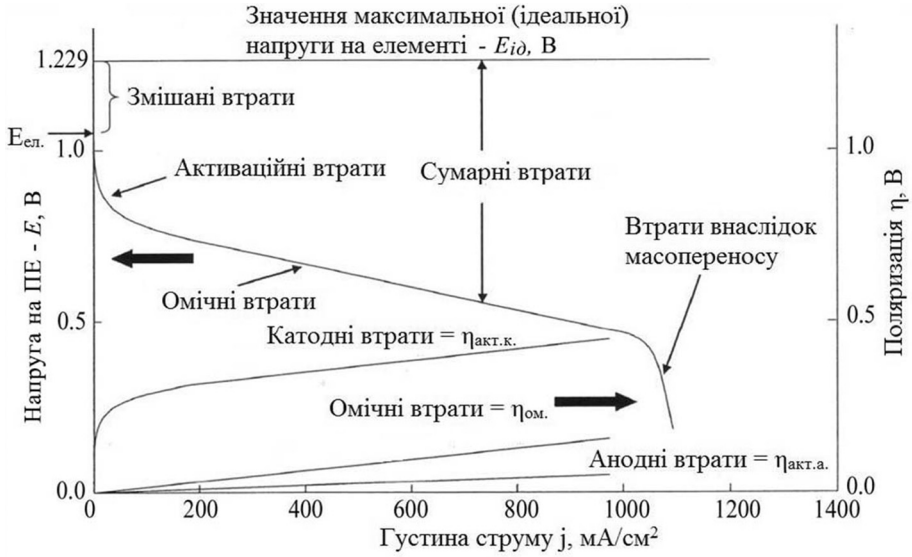


Рис. 1. Типова вольтамперна характеристика для воднево-кисневого паливного елементу. Позначені області контролюються різними поляризаційними процесами.

Кінетичні втрати пов'язані з активаційною поляризацією, яка виконує важливу роль, якщо швидкість реакції на електродній поверхні контролюється слабкою електродною кінетикою. Подібно хімічній реакції, електрохімічна реакція повинна подолати активаційний бар'єр. Цей бар'єр звичайно залежить від електродного матеріалу (електрокаталізатору), від процесу що включає адсорбцію/десорбцію частинок реагентів і/або частинок продуктів реакції, від перенесення електронів через подвійний шар і природу електродної поверхні (шорстка або гладка поверхня). Активаційна поляризація загалом описується рівнянням Тафеля:

$$\eta_{акт.} = \frac{RT}{\alpha nF} \ln \frac{i}{i_0}, \qquad (2)$$

де α коефіцієнт перенесення, а i_0 густина струму обміну

Рівняння 1.12 також може бути записано як

$$\eta_{акт.} = a + b \lg i, \qquad (3)$$

де величини: $a = \left(\frac{-2{,}3RT}{\alpha n\mathrm{F}}\right)\lg i_0$ є зсув тафелевської залежності, а – $b = \frac{2{,}3RT}{\alpha nF}$ це тафелевський нахил, які виконують в електрокаталізі важливу роль критеріїв каталітичної активності електрокаталізаторів.

Поляризація анода (катода) – комбінація активаційної і концентраційної поляризації. Струм що тече в ПЕ призводить до росту потенціалу анода та зменшенню потенціалу катода. Анодна (катодна) напруга (U) описується за допомогою оборотних потенціалів електродів, збільшеною (зменшеною) поляризацією електродів, тобто:

$$\eta_{анод/катод} = \eta_{акт.,\ а/к} + \eta_{конц.,\ а/к} \qquad (4)$$

$$U_{анод/катод} = E_{анод/катод} +/- |\eta_{анод/катод}| \qquad (5)$$

Загальна напруга ПЕ ($U_{елем.}$) визначається різницею між катодною та анодною напругою зменшеною на величину омічної поляризації комірки [27]:

$$U_{елем.} = U_{катод} - U_{анод} - RI \qquad (6)$$

$$U_{елем.} = E_{катод} - |\eta_{катод}| - (E_{анод} + |\eta_{анод}|) - RI \qquad (7)$$

Різні поляризаційні втрати звичайно можуть призводити до різних вольтамперних характеристик ПЕ [32] (див. рис. 1).

Електрокаталіз вирішує проблеми, пов'язані з активаційними втратами, які викликаються сповільненістю реакцій електродів, що відбуваються на поверхні, шляхом застосування відповідних електрокаталізаторів. Інакше напруга різко знижується через кінетику електрохімічних реакцій. Порівняно з анодною та катодною активацією, на частку катодної активації відновлення кисню припадає майже 90% втрат напруги, причому із збільшенням струму, як було сказано вище, втрати напруги збільшуються.

Таким чином головна мета полягає у тому щоб мінімізувати поляризаційні втрати шляхом розробки більш відповідних матеріалів з різними електродними структурами і електролітами з високою провідністю або кращими каталізаторами. Оптимізувати умови роботи елементу можна, наприклад, за рахунок застосовування вищого тиску і температури або варіювання складу газу. В майбутньому необхідно знайти компроміс між роботою ПЕ в екстремальних умовах і стабільністю компонентів при роботі ПЕ. Ця проблема краще всього описується зміною робочих температур. Із збільшенням температури, як швидкість реакції так і масоперенос збільшуються, опір електроліту зменшується (завдяки високій рухливості іонів), а вплив домішок зменшується. Проте із збільшенням температури росте корозія, каталізатор руйнується, електроліт деградує через його випаровування (за умови використовування рідкого електроліту), тому що швидкість всіх процесів також зростає.

Для воднево-кисневих ПЕ, в залежності від використовуваного електроліту, звичайно виділяють 5 основних типів: паливний елемент з протонпровідною полімерною мембраною (*PEMFC*); лужний паливний елемент (*AFC*); фосфорнокислий ПЕ (*PAFC*); розплав карбонатний ПЕ (*MCFC*); твердооксидний ПЕ (*SOFC*) (див. таблиця 1). Найширше застосування знаходять ПЕ з протонпровідною полімерною мембраною. Такі ПЕ мають цілу низку переваг: низька робоча температура, невелика вага, компактність, швидкий запуск, можливість періодичної ро-

Таблиця. 1.

Характеристики воднево-кисневих паливних елементів [33]

Тип ПЕ	*PEMFC*	*AFC*	*PAFC*	*MCFC*	*SOFC*
Температура, °С	80–100	65–250	150–220	600–1000	600–1000
Матеріал: *аноду*	Pt/C, Pt-Ru/C	Pt/C, Pt-Co/C, Pt-Pd/C	Pt/C, Pt-Ru/C	Ni-Al, Ni-Cr	Ni, NiO
Матеріал: *катоду*	Pt/C	Ni (Pt)	Pt/C, Pt-WO_3/C	NiO, $LiFeO_2$	$LaSrMnO_3$
електроліт	Полімерна мембрана (іономер)	KOH/NaOH на носії	H_3PO_4 на носії	$LiKCO_3$, $LiNaCO_3$ на носії	ZrO_2, CeO_2, Y_2O_3
Діапазон оптимальних потужностей, кВт	0,01÷100кВт	~ 100кВт	~ 100кВт	≥ 1 МВт	≥ 1 МВт
Ресурс, год.	до $2\cdot10^4$	до $1\cdot10^4$	до $5\cdot10^4$	до $2\cdot10^4$	до $6\cdot10^4$

боти, довговічність, що робить їх перспективними для застосування як джерела живлення в портативній техніці, резервних джерел струму [34]. Таким чином поєднання фізико-хімічних властивостей вуглецевих нанотрубок з властивостями металевих наночастинок в одній структурі, може дозволити створювати ефективні сенсорні системи [35], мембранно-електродні блоки (МЕБ) [36], паливні елементи [37], каталізатори [38].

Гібридні металовмісні кремнезем-вуглецеві електрокаталізатори з ВНТ

При створенні нанокомпозиційних, гібридних, металовмісних, кремнезем-вуглецевих електрокаталізаторів на основі ВНТ виникає ряд проблем. Насамперед, необхідно досягти високого ступеня диспергування ВНТ в каталізаторі, що є досить проблематичним завданням, оскільки вуглецеві нанотрубки схильні до агрегації. Крім того, відомо, що в процесі роботи каталізатора, розміри каталітичних частинок змінюються: відбувається агломерація дрібних часток у більші на поверхні носія, а з атомів каталізатора утворюються кластери. Тому питання стабілізації каталітичних частинок на поверхні носія є вкрай важливим. Застосування темплатного золь-гель синтезу може дозволити проводити контрольований синтез гетерогенних каталізаторів, забезпечити стабілізацію і зменшити агрегацію вуглецевих нанотрубок в органо-неорганічній матриці. Важливо також, що золь-гель метод дозволяє вводити каталітично активний компонент, як при проведенні гідролізу компонентів, так і після створення впорядкованих наноструктур, шляхом модифікування їх поверхні металевими наночастинками або їх оксидами. Синтезовані, таким способом, гібридні електрокаталізатори на основі багатокомпонентних систем з ВНТ являють собою нанокомпозиційні матеріали і проявляють високу активність в реакції електровідновлення O_2. Функціональність компонентів таких нанокомпозитів спостерігається наступна: метали, їх іони і оксиди відповідають за каталітичну активність, ВНТ – за провідність, кремнезем – за стабільність. Як було показано нами раніше [39,40], піролізом координаційних сполук, розподілених на вуглецевій поверхні, можна отримувати каталізатори, що містять активні центри у вигляді продуктів піролізу неповного розпаду комплексів або оксидних сполук, активних у реакції відновлення кисню. Дослідження [41] показали, що в ході піролізу в інертній атмосфері деякі комплекси можуть утворювати метали на поверхні вуглецевого носія без використання відновника, наприклад водню. Ліганди в комплексах, що сприяють утворенню наночастинок металів можуть бути наступні: етилендіамінтетраацетат, гексаметилендіаминтетраацетат, імінодіацетат, а також деякі багатоядерні комплекси та інші. Використання паладієвих комплексів незалежно від ліганда сприяє утворенню металів навіть при низьких температурах від 400 ° С.

Метою даної роботи було розробити методи синтезу нанорозмірних гібридних гетерогенних каталізаторів на основі вуглецевих нанотрубок шляхом інкорпорування наночастинок Pd, Ni, Co, Fe або Pd-Ni, Pd-Co, Pd-Fe в кремнезем-вуглецеві структури з використанням золь-гель технології і дослідити їх каталітичну активність у реакції електровідновлення кисню.

Для приготування електрокаталізаторів відновлення кисню попередньо синтезували кремнезем – вуглецевий золь, який містить біметал. В якості вуглецевого матеріалу в композиції використовували очищені і окислені багатостінні вуглецеві нанотрубки. Вуглецеві нанотрубки додавали у воду і в присутності цетилтриметиламмонію броміду $C_{19}H_{42}BrN$ (СТАБ), обробляли ультразвуком при кімнатній температурі протягом 3 годин, потім додавали водні розчини солей паладію і відповідного металу (М = = Ni, Co, Fe) і ще обробляли протягом 1 години. В якості каталітично активного компонента використовували тетрахлоропаладоат калію, нітрат нікелю, нітрат кобальту і оксалат заліза. В окрему ємність, при постійному перемішуванні, додавали тетраетоксисилан $Si(OC_2H_5)_4$(TEOC), метилтриетоксисилан $CH_3(OC_2H_5)_3$ (MTEOC; 98%, Aldrich), воду, водний розчин щавлевої кислоти, етиловий спирт. Потім в отриману суміш {TEOS – MTEC – C_2H5OH– H_2O – – $C_2H_4O_4$} додавали {ВНТ – СТАБ з розчинами солей необхідних металів} і перемішували за допомогою магнітної мішалки при кімнатній температурі протягом 4 годин до завершення гідролізу .

Потім брали наважку гелю Pd-Me/ВНТ/SiO_2 не більше 100 мг і поміщали в трубчасту кварцову піч, через яку постійно пропускали аргон, поступово нагріваючи до необхідної температури, витримували протягом однієї години, і після цього температуру знижували до кімнатної. Зразки обробляли при 250, 350 і 600 °С. Отримані електрокаталізатори відновлення кисню досліджували за допомогою електрохімічних вимірювань на модельному "плаваючому" газодифузійному електроді [42] в електрохімічній комірці з розділеними анодним і катодним

просторами при температурі 20 °С, та потенціостата ПІ-50-1.1 в 1М розчині КОН. Струм реєстрували мілівольтміліамперметром М-2020. В якості електрода порівняння використовували Ag/AgCl електрод.

На рис. 2 наведені типові поляризаційні стаціонарні криві електровідновлення кисню на модельному плаваючому газодифузійному електроді в 1М КОН. Як видно з рис. 2 більш активні електрокаталізатори з Pd-Co композицією ніж з паладієм або з кобальтом, причому Pd-Co каталізатори отримані при температурах синтезу 600°С найбільш активні в реакції відновлення кисню.

Стаціонарні поляризаційні криві для Pd-Co композиції зміщені в позитивний бік відносно вуглецевого електроду на 0,150 В. Розраховані кінетичні характеристики електрокаталізаторів з Pd і Co приведені в таблиці 2. З таблиці видно деякі закономірності. При низьких температурах синтезу електрокаталізаторів реакція відновлення кисню протікає до води через утворення пероксиду водню (кінетичні кутові тафелевські коефіцієнти b_1 і b_2 лежать в межах 60 мВ для першого нахилу і 120 мВ для другого). Зі збільшенням температури синтезу каталізаторів тафелевські кутові коефіцієнти зменшуються, а струм обміну збільшується, що говорить про внесок реакції прямого електровідновлення кисню до води. Поляризаційні криві паладієвих електрокаталізаторів відновлення кисню отриманих при 600 °С в залежності від другого металу показали, що менш активні електрокаталізатори з залізом та нікелем.

Природу активних центрів електрокаталізаторів відновлення кисню досліджували за допомогою ІЧ-спектроскопії. В ІЧ спектрі Pd-Co каталізатора наявні смуги поглинання при 1277 та 783 $см^{-1}$, які належать до коливань Si-CH_3 груп. В ІЧ спектрі також спостерігається смуга поглинання при 953 $см^{-1}$, яка пов'язана з формуванням Si-O-H зв'язків і вказує на наявність не сконденсованих гідроксильних груп у сформованій кремнеземній сітці або утворення Si–O–Me зв'язку. Також в ІЧ спектрі Pd-Co/BHT/SiO_2 каталізатора спостерігаються смуги поглинання при 687, 567 $см^{-1}$ та при 501 $см^{-1}$, які можна віднести до коливань Co-O зв'язку в оксидах кобальту Co_3O_4 та CoO. В ІЧ спектрі Pd-Co/BHT/SiO_2 каталізатора спостерігається смуга поглинання при 525 $см^{-1}$, яка очевидно належить до коливань Pd–O зв'язку в PdO_2 або PdO.

З підвищенням температури прогрівання Pd/Co/BHTSiO_2 зразка (600 °С, Ar) спостерігається зміщення смуг поглинання в високочастотну область 1065 $см^{-1} \rightarrow \rightarrow 1080$ $см^{-1}$, 455 $см^{-1} \rightarrow 451$ $см^{-1}$, що вказує на структурні зміни в кремнеземній гратці, які пов'язані з процесами подальшої конденсації Si-OH груп. Крім того, спостерігається смуга

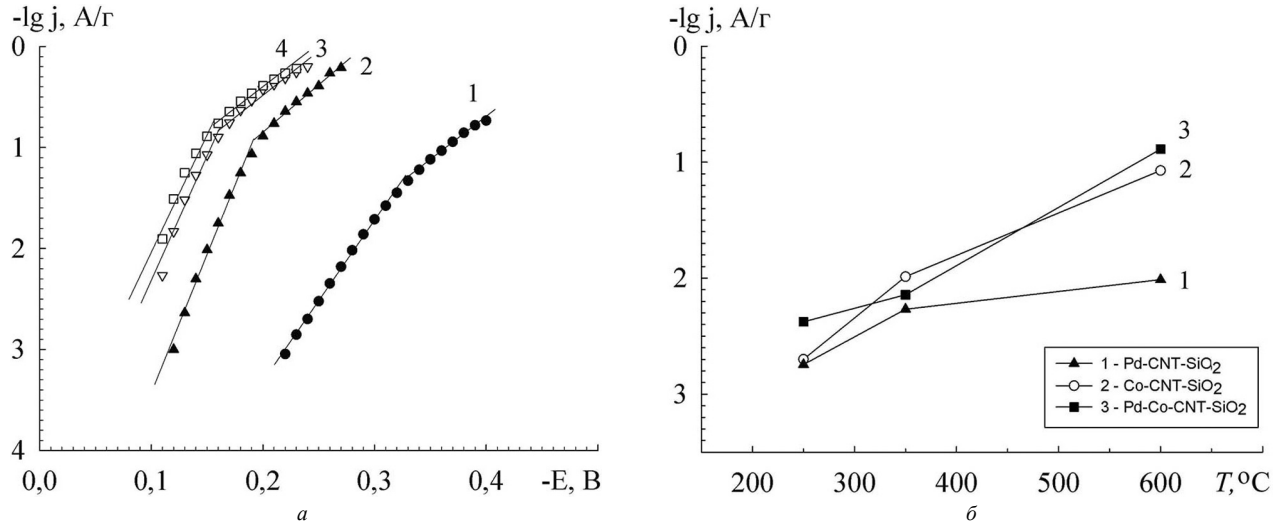


Рис. 2. Потенціостатичні поляризаційні криві відновлення кисню на сажі (1) та кремнеземвмісних електрокаталізаторах в 1 М КОН: а – отриманих при температурі 600 °С, где Co/BHT/SiO_2 (2), Pd/BHT/SiO_2 (3), Pd-Co/BHT/SiO_2 (4); б – залежност активності Pd-Co/BHT/SiO_2 електрокаталізаторів при E=-0,15В в 1М КОН від температури синтезу.

Таблиця 2.

Кінетичні параметри електрокаталітичного відновлення кисню на кремнезем-вуглецевих каталізаторах з Pd та Co отриманих в аргоні при різних температурах

№ п/п	Каталізатор	E_{st}, В	$dE/dlgj$, В		j_o, А/г
			b_1	b_2	
1	П-803	-0,135	0,060	0,116	$1,0 \cdot 10^{-4}$
2	Pd/BHT/SiO_2 (250°С)	-0,130	0,053	0,120	$8,91 \cdot 10^{-4}$
3	Co/BHT/SiO_2 (250°С)	-0,126	0,054	0,120	$7,08 \cdot 10^{-4}$
4	Pd-Co/BHT/SiO_2 (250°С)	-0,111	0,062	0,119	$1,0 \cdot 10^{-3}$
2	Pd/BHT/SiO_2 (350°С)	-0,049	0,055	0,108	$1,26 \cdot 10^{-4}$
3	Co/BHT/SiO_2 (350°С)	-0,092	0,052	0,112	$1,99 \cdot 10^{-4}$
4	Pd-Co/BHT/SiO_2 (350)	-0,120	0,059	0,116	$2,2 \cdot 10^{-3}$
2	Pd/BHT/SiO_2 (600°С)	-0,100	0,039	0,109	$3,98 \cdot 10^{-4}$
3	Co/BHT/SiO_2 (600°С)	-0,102	0,042	0,115	$5,0 \cdot 10^{-3}$
4	Pd-Co/BHT/SiO_2 (600°С)	-0,103	0,045	0,118	$1,0 \cdot 10^{-2}$

поглинання при 1277 $см^{-1}$, яка належить до Si-CH_3 груп, що вказує на високу термічну стабільність приєднаних метильних груп. Можна побачити, що інфрачервоні спектри Pd-Co/BHT/SiO_2 зразків прогрітих при 350 та 600 °С в області спектру 700–500 $см^{-1}$, значно відрізняються. Передусім, звертає на себе увагу відсутність смуг поглинання, які можуть вказувати на наявність оксидів кобальту Co_3O_4 або CoO. Це може означати, що при прогріванні зразку при 600 °С оксид кобальту розкладається, можливо до металічного стану. Також не спостерігається смуги поглинання при 525 $см^{-1}$, яка очевидно пов'язана з формуванням оксиду паладію, що також може бути наслідком відновлення оксиду до металічного паладію. Звертає на себе увагу наявність нової смуги поглинання при 486 $см^{-1}$. Можна допустити, що температурна обробка при 600 °С приводить до інкорпорування паладію в матрицю Co_3O_4 з утворенням твердого розчину зі структурою шпінелі [$Pd^{II}Co_2^{III}O_4$]. Про можливість такого перетворення показано в роботі [43], в якій було синтезовано PdO-CeO каталізатор для окиснення монооксиду вуглецю та показано, що паладій вбудовується в структуру оксиду церію внаслідок чого відбувається синергетичний ефект.

Таким чином в результаті досліджень розроблено новий метод синтезу стабільних кремнезем-вуглецевих біметалічних наноструктурних матеріалів на основі вуглецевих нанотрубок та алкоксисиланів з використанням золь-гель технології з палладієм та перехідним металом – кобальтом, нікелем або залізом, та показана перспективність створених матеріалів для застосування як електрокаталізаторів відновлення кисню в воднево-кисневих паливних елементах.

Створено гібридну біметалічну (паладій/3*d*-метал) електрокаталітичну систему з інкорпорованими металами в кремнезем-вуглецеву наноструктуру. Функціональність компонентів наступна: металевий паладій, кобальт, їх іони і оксиди відповідають за каталітичну активність; нанотрубки – за провідність; кремнезем – за стабільність. Відновлення кисню в активних центрах електрокаталізаторів проходить в активних центрах на металах (Pd, Co), за рахунок зміни їх зарядів. Встановлено, що введення кобальту значно підвищує каталітичну активність в реакції. Найбільш активні електрокаталізатори в реакції відновлення кисню були одержані при температурі 600°С в аргоні. Каталітична активність біметалічних електрокаталізаторів, одержаних на основі паладію з кобальтом, нікелем або залізом в реакції відновлення кисню показана в ряду:

Pd-Co/SiO_2/BHT-600 °С > PdFe(ox)/SiO_2/BHT-600 °С > >Pd/SiO_2/BHT-600°С ≥ PdNi/SiO_2/BHT-600 °С

Показано, що каталітично активний поверхневий композиційний склад плівки залежить від умов термообробки. Композиції одержуються сумісним осадженням необхідних іонів металів і гідрогелю SiO_2. Показано, що у разі одержання гібридних електрокаталізаторів при 350 °С утворюються оксидні сполуки відповідних металів, що вводяться в композицію шляхом їх вбудовування в кремнійвмісну оболонку. Встановлено, що у разі одержання електрокаталізаторів при вищих температурах (600 °С) в атмосфері аргону в кремнійвмісній оболонці додатково утворюються сполуки типу нестехіометричних шпінелей 3d металів з інкорпорованим в їх структуру паладієм.

Мембрано-електродний блок паливної комірки з протонпровідними мембранами та дослідження каталітичних характеристик електрокаталізаторів в реальних електродах

Низькотемпературні воднево-кисневі паливні елементи є перспективними джерелами енергії, як для стаціонарних установок, так і для автомобілів та портативних пристроїв. Такі ПЕ мають підвищену питому потужність, великий термін служби, безшумні, екологічно чисті та компактні. Однак широке впровадження ПЕ обмежується їх вартістю. Тому актуальним є розробка ПЕ з використанням більш дешевих протонпровідних мембран Fumapen F950 (50 мкм) фірми FumaTech (Німеччина), як альтернатива дорогим мембранам Nafion® та електрокаталізаторів відновлення кисню на основі паладію.

Мембранно-електродний блок являє собою одиничний пристрій з протон провідною полімерною мембраною, здатною проводити протони і не пропускати паливо та окислювач. З обох боків на мембрану нанесений тонкий шар каталізатору, який контактує з пористим волокнистим матеріалом, що характеризується високими показниками електронної провідності – газодифузійним шаром (ГДШ). Його функція полягає у підведенні реагентів та їх рівномірному розподілу по активній поверхні мембрани – каталітичному шару, а також відведення продуктів реакції через пори у своїй структурі. Крім того ГДШ підводить та відводить електрони з активних центрів, підтримує постійну температуру в зоні реакції та за рахунок власної еластичності зберігає цілісність мембрани при стисканні МЕБ між фіксуючими пластинами. Газодифузійний шар в нашому випадку був виготовлений з гідрофобного вуглецевого паперу (Sigracet 10BC).

Анодний електрокаталізатор {Pt(20%)/XC72} був отриманий методом осадження платинових наночасток на Vulcan® XC-72 (Cabot Co.) за допомогою етиленгліколю, розчину H_2PtCl_6 та розчину формальдегіду (37 %). Водневий показник pH суміші при синтезі доводиться до 9, використовуючи 1М розчин КОН. Каталізатор декантували в бідистильованої воді (5–6 разів), потім сушили при температурі 60–70 °С.

Як катодний електрокаталізатор відновлення кисню був використаний нанокомпозиційний каталізатор на основі кремнезем – вуглецевого золю з введенним в нього біметалом. Для його приготування брали наважку гелю Pd-Me/BHT/SiO_2 не більше 100 мг і поміщали в трубчату кварцову піч, через яку постійно пропускали аргон, поступово нагріваючи до необхідної температури, витримували протягом однієї години, і після цього температуру знижували до кімнатної. Зразки обробляли при 600 °С.

Вимірювання кожного значення напруги та струму проводили проводили на воднево-кисневому ПЕ, з робочою площею 1 $см^2$, розробленого нами на попередніх етапах роботи в рамках цього проекту, в стаціонарному режимі після витримки 5 хв. Умови випробування: 25°С, без надлишкового тиску водню і кисню, робоча зона електродів в МЕБ воднево-кисневого ПЕ 1 $см^2$. Отримані стаціонарні розрядні криві для ПЕ наведено на рис. 3.

Для мембранно-електродного блоку з каталізатором {Pt(20%)/XC72} на катоді та аноді з вмістом платини 0,5мг/см^2 рис. 3 – крива 1. МЕБ містить електрокаталізатор {PdCo/SiO_2/ВНТ-600°С} з Pd= 2 мг/см^2) на катоді, а на аноді {Pt(20%)/XC72} з Pt= 0,5 мг/см^2 (рис. 3 – крива 2). Ресурсні випробування МЕБ з катодами на основі синтезованих каталізаторів проводили протягом 120 год. при постійному навантаженні та густині струму не менше 50 мА/см^2, які показали стабільні характеристики при їх знижені не більше 10%.

Таким чином при розробці МЕБ були створені технології приготування наноструктурних катодних {Pd-Co/SiO_2/ВНТ-600°С} відновлення кисню та анодних {Pt(20%)/XC72} електрокаталізаторів окиснення водню та створено технологію виготовлення мембранно-електродних блоків для воднево-кисневих паливних елементів з використанням протонпровідних мембран Fumapen F950 (50 мкм) із стабільними характеристиками.

При використанні діючого лабораторного макету воднево-кисневого ПЕ можливо оптимізовувати нові розроблені матеріали для використання їх в реальних паливних елементах та впровадження їх в масове виробництво.

Для дослідження каталітичної активності в лабораторному зразку паливного елемента, каталізатори наносили на поверхню протонпровідної мембрани двома способами: у вигляді каталітичних чорнил або каталітичної пасти. Каталітичні чорнила готували шляхом ультразвукового диспергування (протягом 1 години) частинок каталізатору у суміші 5% розчину полімеру Fumion (на основі ізопропанолу) з дистильованою водою. Після цього чорнило наносили на мембрану (на площі 1 см^2) за допомогою дозуючого шприца та трафарету. Мембрану попередньо насичували протонами шляхом обробки у водному розчині, що містив 10% H_2SO_4 + 10% H_2O_2 при температурі 90–95 °С протягом 20 хвилин. Каталітичну пасту готували частковим висушуванням рідкої каталітичної суміші та наносили на мембрану, використовуючи шпатель. Також можливе нанесення каталізатору не на мембрану, а власне на газодифузійний шар. Причому газодифузійний шар (для катодного електроду) може мати на своїй поверхні додаткове гідрофобне покриття. Для нанесення каталізатора на мембрану нами було розроблено каталітичне чорнило на основі колоїдного розчину мономеру Fumion® FLNA-905. Як показали дослідження найбільш доцільно використовувати метод нанесення каталізатору трафаретним друком на мембрану з подальшою термообробкою 120–140 °С.

Встановлено, що введення кобальту в кремній-вуглецеву наноструктуру каталізатора значно підвищує каталітичну активність. Для каталітично активного композиційного шару мембранно-електродного блоку вивчено склад і показано, що він залежить від умов термообробки (температури і атмосфери). Запропоновано механізм відновлення кисню на кремнійвмісних нанокомпозиціях і показано, що відновлення кисню протікає на паладій-кобальтвмісних активних центрах за рахунок зміни зарядів кобальту та паладію.

Висновки

Таким чином розроблено мембранно-електродний блок для воднево-кисневого паливного елементу, який являє собою одиничний пристрій з протон-провідною полімерною мембраною Fumapen F950 (50 мкм) зі стабільними характеристиками, здатною проводити протони і не пропускати паливо та окислювач. На мембрану з обох сторін нанесені шари каталізаторів у вигляді каталітичного чорнила, що знаходяться в контакті з газодифузійним шаром, пористим волокнистим матеріалом з високою електронною провідністю.

Розроблено каталітичне чорнило на основі колоїдного розчину мономеру Fumion® FLNA-905 для нанесення каталізатора на мембрану при формуванні катоду та аноду. Досліджено два методи нанесення каталітичного чорнила: перший на газодифузійний шар і другий безпосередньо на мембрану. Як показали дослідження найбільш ефективний метод нанесення каталізатору є метод трафаретного друку на мембрану з подальшою термообробкою 120–140 °С.

Проведено випробування на воднево-кисневому ПЕ, з робочою площею 1 см^2, розробленому нами на попередніх етапах роботи в рамках цього проекту. Умови випробування: 25 °С, без надлишкового тиску водню і кисню, робоча зона електродів в МЕБ воднево-кисневого ПЕ 1 см^2. В мембранно-електродному блоці були застосовані наступні каталізатори: на аноді {Pt(20%)/XC72} з вмістом платини 0,5мг/см^2, на катоді {Pd-Co/SiO2/ВНТ-600 °С} з вмістом паладію 2 мг/см^2. В якості газодифузійного шару використовували вуглеграфітовий папір Sigracet 10BC. Вимірювання кожного значення напруги та струму проводили в стаціонарному режимі після витримки 5 хв. Ресурсні випробування МЕБ з катодами на основі синтезованих каталізаторів, проводили протягом 120 год. (при постійному навантаженні густиною струму не менше 50 мА/см^2 з напругою E = 0,6÷0,8 В), які показали стабільні характеристики при їх знижені не більше 10%.

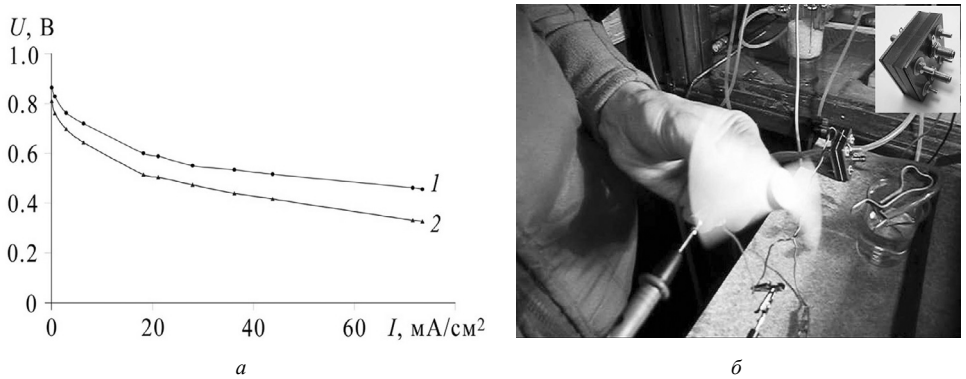


Рис.3. Випробування мембрано-електродного блоку з робочою поверхнею електродів – 1 см^2: а – стаціонарні розрядні криві ПЕ з використанням електрокаталізаторів на основі: Pt- (1), Pd- (2), б – випробування лабораторного макету воднево-кисневого ПЕ в лабораторії.

При розробці МЕБ були створені методики приготування наноструктурних катодних електрокаталізаторів відновлення кисню {Pd-Co/SiO_2/ВНТ-600 °С} та анодних електрокаталізаторів окиснення водню {Pt(20%)/XC72}, а також було розроблено методику приготування каталітичного чорнила і нанесення його на мембрану.

Розроблений діючий лабораторний макет воднево-кисневого ПЕ можливо використовувати для оптимізації нових матеріалів ПЕ та наступного їх впровадження в масове виробництво. Одержані електрохімічні дані показали перспективність продовження робіт з воднево-кисневими низькотемпературними ПЕ для покращення їх енергетичних характеристик та розробки діючих зразків ПЕ.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

*1. Lee H.J., Lalk T.R. Modeling fuel cell stack systems. // J. Power Sources –1998, – **73** –P. 229-241.*

*2. Yeager E. Electrocatalysts for O2 reduction. // Electrochim. Acta. –1984. – **29** –P. 1527-1537.*

*3. Tarasevich M. R., Sadkowski A., Yeager E. Oxygen electrochemistry. // in. Comprehensive Treatise of. Electrochemistry, B. E.. Conway, J. OM Bockris, E. Yeager, S. U. M. Khan, and R.E. White, Eds., Plenum Press, New. York, -1983, – **7**, -P. 301-398.*

*4. Yeager E. Dioxygen Electrocagalysis: Mechanisms in Relation to Catalyst Structure. // J. Mol. Catal. –1986, – **38** –P. 5-25.*

*5. Sawyer D.T., Chlericato G.J., Angelis C.T., Nanni E.J.J. [at all]. Effects of media and electrode materials on the electrochemical reduction of dioxygen. // Anal. Chem. –1982, – **54.** –P. 1720-1724.*

*6. Hossain M.S., Tryk D., Yeager E. The electrochemistry of graphite and modified graphite surfaces: the reduction of O2. // Electrochim. Acta –1989, – **34** –P. 1733-1737.*

*7. Dicks A.L. The role carbon in fuel cells. // J. of Power sources, – 2006. – **156** –P. 128-141.*

*8. Qu J., Shen Y., Qu X., Dong S. Preparation of hybrid thin film modified carbon nanotubes on glassy carbon electrode and its electrocatalysis for oxygen reduction. // Chem. Commun. –2004, – **1** – P. 34-35.*

*9. Cere S., Vazquez M., R. de Sarnchez S., Schiffrin D.J. Surface redox catalysis and reduction kinetics of oxygen on copper–nickel alloys. // J. Electroanal. Chem. –2001, – **505** –P. 118-124.*

10. Yang J., Xu J.J. Nanoporous amorphous manganese oxide as electrocatalyst for oxygen reduction in alkaline solutions. // Electrochem. Commun. –2003, –V. 5 –P. 306-311.

*11. El-Deab M.S., Ohsaka T. Electrocatalysis by nanoparticles: oxygen reduction on gold nanoparticles-electrodeposited platinum electrodes. // J. Electroanal. Chem. –2003, – **553** –P. 107-115.*

*12. Alonso-Vante N., Schubert B., Tributsch H. Transition metal cluster materials for multi-electron transfer catalysis. // Materials Chemistry and Physics, -1989. – **22**, –P. 281-307.*

*13. Reeve R.W., Christensen P.A., Hamnett A., Haydock S.A. [at all]. Methanol tolerant oxygen reduction catalysts based on transition metal sulfides. // J. Electrochem. Soc. –1998, – **145** –P. 3463-3471.*

*14. Schmidt T.J., Paulus U.A., Gasteiger H.A., Alonso-Vante N. [at all]. Oxygen Reduction on Ru1.92Mo0.08SeO4, Ru/Carbon, and Pt/Carbon in Pure and Methanol-Containing Electrolytes. // J. Electrochem. Soc. –2000, – **147** –P. 2620-2624.*

*15. Jahnke H., Schцnbron M., Zimmerman G. Organic dyestuffs as catalysts for fuel cells. // Top. Curr. Chem., -1976, – **61**, –P. 133-181.*

*16. Wiesener K. N4-chelates as electrocatalyst for cathodic oxygen reduction. // Electrochim. Acta, -1986, – **31**, –P. 1073-1078.*

*17. Shamsipur M., Salimi A., Haddadzadeh H., Fazlollah Mousavi M. Electrocatalytic activity of cobaloxime complexes adsorbed on glassy carbon electrodes toward the reduction of dioxygen. // J. Electroanal. Chem. –2001, – **517**, –P. 37-44.*

*18. Bhugun I., Anson F.C. Enhancement of the Catalytic Activity of a Macrocyclic Cobalt(II) Complex for the Electroreduction of O2 by Adsorption on Graphite. // Inorg. Chem. –1996, – **35,** –P. 7253-7259.*

*19. Van den Ham D., Hinnen C., Magner G., Savyf M. Electrocatalytic oxygen reduction: the role of oxygen bridges as a structural factor in the activity of transition-metal phthalocyanines. // J. Phys. Chem. –1987, – **91**, No 18. –P. 4743-4748.*

*20. Тарасевич М.Р., Радюшкина К.А., Жутаева Г.В. Электрокатализ кислородной реакции пирополимерами N4-комплексов. // Электрохимия, -2004. – **40**, № 11. –С. 1369-1383.*

*21. Kang C., Shin H., Zhang Y., Heller A. Deactivation of bilirubin oxidase by a product of the reaction of urate and O2. // Bioelectrochemistry, -2004, – **65**, № 1. -P. 83-88.*

*22. Осина М.А., Богдановская В.А. Влияние природы углеродных носителей на биоэлектрокаталитическую активность иммобилизованной на них пероксидазы в реакции восстановления пероксида водорода. // Электрохимия, -2006. – **42**, № 8. –С. 987-992.*

*23. Тарасевич М.Р., Богдановская В.А. Поверхностно модифицированные углеродные материалы для электрокатализа. // Успехи химии, -1987. – **562**, Вып. 7, –С. 1139-1166.*

*24. Ralph T.R., Hogarth M.P. Catalysis for low temperature fuel cells. Part I: the cathode challenges. // Platinum metals review. -2002. -No1. – **46**. –P.3-14.*

25. Fuel Cell Handbook. Fifth edition: [National Energy Technology Laboratory]. -EG&G Services Parsons, Inc., Science Applications International Corporation, October -2000. 352 p.

26. Larminie J., Dicks. A. Fuel Cell Systems Explained. // John Wiley and Sons, November 2000. -308 p.

27. Hirschenhofer J.H., Stauffer D.B., Engleman R.R., Klett M.G. Fuel Cells Handbook. -[4-th ed.]. // U.S. Department of Energy, Morgantown, West Virginia, -1998, -268 p.

28. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия: учеб. для хим.-технолог. спец. вузов. – [2-е изд.]. // –М.: Высш. шк., -1988. -496 с.

29. Lide D.R., Lide D.R. CRC Handbook of Chemistry and Physics. [86th ed.]. // Copyright Taylor and Francis Group LLC, -2006, -2317 p.

30. Ефимов А.И., Белорукова Л.П., Васильева И.В., Чечев В.П. Свойства неорганических соединений. Справочник. // Л.: "Химия", -1983. – 392 с.

31. Багоцкий В.С. Основы электрохимии. // -М.: Химия, -1988. -400 с.

32. Ausilio Bauen, Eric Chen, David Hart at all. Fuel cell technology handbook // ed. G. Hoogers – Boca Raton, London, New York, Washington, D.C. by CRC Press LLC, -2003. -332 p.

33. A.J. Appleby, F.R. Foulkes, Fuel Cell Handbook. // Van Nostrand Reinhold, New York, NY, -1989.

34. Jung-Ho Wee. Renewable and Sustainable Energy Reviews. // -2007, 11, 1720–1738

*35. Ignac Capek. Dispersions, novel nanomaterial sensors and nanoconjugates based on carbon nanotubes. // Adv. Coll. Inter. Sci. -2009. - **150**. – P. 63-89.*

*36. Nanwen Li, Feng Zhang, Junhua Wang, Shenghai Li, Suobo Zang. Dispersion of carbon nanotubes n sulfonated poly[bis (benzimidazobenzisoquinolinones)] and their proton-conducting composite membranes. // Polymer - 2009. - **50**. – P. 3600–3608.*

*37. Yan Qiao, Chang Ming Li, Shu-Juan Bao, Qiao-Liang Bao. Carbon nanotube/polyaniline composite as anode material for microbial fuel cells. // J. Power Sources - 2007. **170**. – P. 79–84.*

*38. Yang-Bok Lee, Choong-Hyun Lee, Dal-Soon Lim. The electrical and corrosion properties of carbon nanotube coated 304 stailess steel/polymer composite as PEM fuel cell bipolar plates. // Inter. J. Hydrogen Energy - 2009. - **34**. – P. 9781–9787.*

39 Пирский Ю.К. Координационные соединения переходных 3d-металлов как прекурсоры для электрокатализаторов восстановления кислорода. // Вест. Харьков. ун-та. -2005. -№ 648. – С. 55-58.

40. Пирский Ю.К., Березовская А.В., Шульженко Е.А., Кубановский В.С. Катализаторы электровосстановления молекулярного кислорода на основе гетеробиметаллических моноэтаноламиновых комплексов кобальта(III) и никеля(II). // Вопр. хим. и хим. технолог., – 2007. – №1. – С. 141–146.

*41. Старикова Е.В., Исупов. П.В., Тарасов К.А. и др. Исследование образования наночастиц никеля и кобальта при термическом разложении Ni, Al- и Co, Al-слоистых двойных гидроксидов, содержащих комплексы $[Ni(edta)]^{2-}$, и $[Co(edta)]^{2-}$. // Журн. структ. хим. –2004. – **45**. Приложение –С. 116–121.*

*42. Штейнберг Г.В., Кукушкина И.А., Багоцкий В.С., Тарасевич М.Р. Исследование кинетики восстановления кислорода на дисперсных углеродистых материалах // Электрохимия. – 1979. – **15**, №4. -С. 527-532.*

*43. Meng Lian, Jia Ai-Ping, Lu Ji-Qing, Huang Wei-Xin, Luo Meng Fei. Synergetic effects of PdO particles on CO oxidation over PdO-CeO_2 catalysts. // The J. of Phys. Chem. - 2011. - **115**. – P. 19789 - 19796.*

ЗМІСТ

Розділ 1. ВИКОРИСТАННЯ ВОДНЮ

ЗАКОНОМІРНОСТІ НАДАННЯ ВИСОКОЇ РЕАКЦІЙНОЇ ЗДАТНОСТІ АЛЮМІНІЮ Й МАГНІЮ ДЛЯ ВИДІЛЕННЯ ВОДНЮ З ВОДИ З ВИСОКОЮ ШВИДКІСТЮ БЕЗ ДОПОМОГИ ХІМІЧНИХ РЕАГЕНТІВ 4

Волков С.В., Козін Л.Х., Святогор А.В., Данильцев Б.І.

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАНУ,
03680, м. Київ-142, просп. Академика Палладина, 32/34, kozin@ionc.kiev.ua

ПОВЕРХНЕВА МОДИФІКАЦІЯ ЕЛЕКТРОДІВ ДЛЯ РЕГУЛЮВАННЯ ПЕРЕНАПРУГИ КАТОДНОГО ТА АНОДНОГО ПРОЦЕСІВ ПРИ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОМУ ЕЛЕКТРОЛІЗІ ВОДИ 10

Козін Л.Х., Манілевич Ф.Д., Лісогор О.І., Куций А.В.

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України
03680, м. Київ, просп. Палладіна, 32/34, kozin@ionc.kiev.ua

ПЕРСПЕКТИВИ СТВОРЕННЯ ПРОМИСЛОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ СИНТЕЗУ БІОВОДНЮ ПРИ МІКРОБНОМУ ЗБРОДЖУВАННІ БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ ХАРЧОВИХ ВІДХОДІВ 17

Таширева Г.О., Таширев О.Б., Притула І.Р.

Інститут мікробіології і вірусології ім. Д.К.Заболотного НАН України,
03680, м. Київ, вул. Заболотного, 154, anna_tach@ukr.net

ОТРИМАННЯ ВОДНЮ ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛІТИЧНОЮ КОНВЕРСІЄЮ ТВЕРДИХ ОРГАНІЧНИХ ВІДХОДІВ 24

Дудник О.М.[(1)], Трипольський А.І.[(2)], Стрижак П.Е. [(2)], Калішин Є.Ю.[(2)], Соколовська І.С.[(1)]

[(1)]Інститут вугільних енерготехнологій НАНУ, 04070, м. Київ, вул. Андріївська, 19, aldudnik@bigmir.net
[(2)]Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАНУ, 03028, м. Київ, проспект Науки, 31, atripolski@gmail.com

ОДЕРЖАННЯ ВОДНЮ ШЛЯХОМ ПАРОВОГО РИФОРМІНГУ БІОЕТАНОЛУ НА НАНОРОЗМІРНИХ ФЕРИТАХ ШПІНЕЛЬНОЇ СТРУКТУРИ 33

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

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

РОЗРОБКА ФУНДАМЕНТАЛЬНИХ ОСНОВ СТВОРЕННЯ НОВИХ НАНОСТРУКТУРОВАНИХ СИСТЕМ ДЛЯ ПРОЦЕСІВ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО ВИДІЛЕННЯ ВОДНЮ ТА ВІДНОВЛЕННЯ КИСНЮ ДЛЯ ПАЛИВНИХ ЕЛЕМЕНТІВ 40

Тітов В.Є., Курись Я.І., Кошечко В.Г., Походенко В.Д.

Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАНУ,
02028, м. Київ-28, пр. Науки, 31, admini@inphyschem-nas.kiev.ua

ОДЕРЖАННЯ ВОДНЮ ШЛЯХОМ КОМБІНОВАНОГО РИФОРМІНГУ ПРИРОДНОГО ГАЗУ ТА МЕТАНОЛУ НА СТРУКТУРОВАНИХ КАТАЛІЗАТОРАХ 48

Орлик С.М., Соловйов С.О., Капран А.Ю., Губарені Є.В.

Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАНУ,
03028, м.Київ-28, просп. Науки, 31, orlyk@inphyschem-nas.kiev.ua

КАТАЛІТИЧНА ГАЗИФІКАЦІЯ ВОДНОЇ СУСПЕНЗІЇ БУРОГО ВУГІЛЛЯ УКРАЇНИ ЗА НАДКРИТИЧНИХ УМОВ 55

Бортишевський В.А., Корж Р.В.

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАНУ,
02094, м. Київ-94, вул. Мурманська, 1, *bort2001@gmail.com*

ОТРИМАННЯ ВОДНЮ ТА ЛУГУ ПРИ ОЧИЩЕННІ ВОДИ ВІД ІОНІВ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ ЕЛЕКТРОБАРОМЕМБРАННИМ МЕТОДОМ 64

Д.Д. Кучерук, Т.Ю. Дульнева

Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАНУ,
м.Київ 03680, МСП, Київ-142, бул. Вернадського, 42, t_dulneva@ukr.net

ФОТОЕЛЕКТРОХІМІЧНА КОМІРКА ДЛЯ ОТРИМАННЯ ВОДНЮ З ГІБРИДНИМ ФОТОАНОДОМ НА ОСНОВІ ДІОКСИДУ ТИТАНУ 69

Данько Д.Б., Силенко П.М., Шлапак А.М., Хижун О.Ю., Щербакова Л.Г., Єршова О.Г., Андрущенко Д.І., Солонін Ю.М.

Інститут проблем матеріалознавства НАН України ім. І.М. Францевича,
03680, Київ-142, вул. Кржижановського, 3, тел. (044) 424 3228, факс. +38 44 424 21 31; d.danko@ipms.kiev.ua

ПЛАЗМОВІ ТЕХНОЛОГІЇ КОНВЕРСІЇ ВІДНОВЛЮВАЛЬНОЇ СИРОВИНИ ЯК ПРИКЛАД ВИРІШЕННЯ ПРОБЛЕМИ ПЕРЕРОБКИ МУЛОВИХ ОСАДІВ СТІЧНИХ ВОД 75

Жовтянський В.А., Якимович М.В.

Інститут газу НАНУ, 03113, м. Київ-113, вул. Дегтярівська, 39, zhovt@ukr.net

СВІТЛОЗАЛЕЖНЕ ПРОДУКУВАННЯ ВОДНЮ МІКРОВОДОРОСТЯМИ (*CHLOROPHYTA*) І ФОТОСИНТЕТИЧНИМИ БАКТЕРІЯМИ (*RHODOBACTER*) 84

Подорванов В.В., Поліщук О.В., Золотарьова О.К.

Інститут ботаніки НАНУ,
01004, м. Київ-4, вул. Терещенківська, 2, membrana@ukr.net

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ ОТРИМАННЯ ВОДНЮ З УКРАЇНСЬКИХ ЕНЕРГЕТИЧНИХ КАМ'ЯНИХ ТА БУРИХ ВИДІВ ВУГІЛЛЯ 91

Дудник О.М., Соколовська І.С.

Інститут вугільних енерготехнологій НАНУ,
04070, м. Київ, вул. Андріївська, 19, aldudnik@bigmir.net

ОТРИМАННЯ ВОДНЮ З ЗАСТОСУВАННЯМ ВІТРОЕЛЕКТРИЧНИХ УСТАНОВОК 98

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

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

ОТРИМАННЯ ВОДНЮ У ФОТОЕЛЕКТРОХІМІЧНІЙ СИСТЕМІ НА ОСНОВІ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ ЕЛЕКТРОДІВ ТА СПЛАВІВ ТИПУ AB_5 106

Колбасов Г.Я., Слободянюк І.О., Русецький І.А., Щербакова Л.Г.[(1)], Солонін Ю.М.[(1)]

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
[(1)]Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича Національної академії наук України,
вул. Кржижановського 3, 03680 Київ-142, Україна, E-mail: larisa_c@ukr.net

Розділ 2. ЗБЕРЕЖЕННЯ ВОДНЮ

ВПЛИВ ХІМІЧНОЇ, КРИСТАЛІЧНОЇ БУДОВИ ТА МОРФОЛОГІЇ МІКРОКРИСТАЛІВ ПОРИСТИХ КООРДИНАЦІЙНИХ ПОЛІМЕРІВ НА ЇХ СОРБІЦІЙНУ ЄМНІСТЬ ПО ВІДНОШЕННЮ ДО ВОДНЮ 113

Колотілов С.В.

Інститут фізичної хімії ім. Л.В.Писаржевського НАНУ,
03028, м. Київ-28, просп. Науки 31, *svk001@mail.ru*

ТЕОРЕТИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ СОРБІЦІЙНОЇ ЗДАТНОСТІ СПЛАВІВ ТИПУ AB_5 ТА ЇХ ПРАКТИЧНЕ ЗАСТОСУВАННЯ В СИСТЕМАХ ЗБЕРЕЖЕННЯ ВОДНЮ 120

Загінайченко С.Ю., Щур Д.В., Анікіна Н.С., Золотаренко Е.П., Боголєпов В.О., Каменецька О.А., Шапошнікова Т.І.

Институт проблем материаловедения НАН Украины,
ул. Кржижановского 3, Киев, 03142, Украина Факс: 38 (044) 424-0381; E-mail: shurzag@ipms.kiev.ua

ДОСЛІДЖЕННЯ ГІДРОФУЛЛЕРИТІВ $C_{60}H_X$ 128
Щур Д.В., Загінайченко С.Ю., Савенко О.Ф., Анікіна Н.С., Золотаренко О.Д., Копилова Л.І.
Институт проблем материаловедения НАН Украины,
ул. Кржижановского 3, Киев, 03142, Украина; *Факс: 38 (044) 424-0381; E-mail:* shurzag@ipms.kiev.ua

МЕХАНІЧНІ СПЛАВИ Mg-Me (ME: Ti, Fe, Ni, Al) ТА $Mg\text{-}Me_1\text{-}Me_2$ З ПОНИЖЕНОЮ ТЕРМІЧНОЮ СТІЙКІСТЮ ТА ПОКРАЩЕНОЮ КІНЕТИКОЮ ГІДРУВАННЯ-ДЕГІДРУВАННЯ ДЛЯ ЇХ ВИКОРИСТАННЯ В АКУМУЛЯТОРАХ ВОДНЮ 136
Добровольський В.Д., Єршова О.Г., Солонін Ю.М.
Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України,
вул. Кржижановського, 3, м. Київ, 03142,(044)- 390-11-23; e-mail: dobersh@ipms.kiev.ua

ОПТИМІЗАЦІЯ СКЛАДУ І ТЕХНОЛОГІЇ ВИГОТОВЛЕННЯ ВОДЕНЬСОРБУЮЧИХ КАТОДІВ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ЇХ РОБОТИ В ОБОРОТНИХ ЕЛЕКТРО- ТА ФОТОЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ СИСТЕМАХ 150
Сподарик М. І., Щербакова Л. Г., Солонін Ю. М.
Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАНУ,
03680, Київ-142, вул. Кржижановського, 3 poshtamary@ukr.net

МАГНІЙВМІСНІ СПОЛУКИ, СПЛАВИ ТА КОМПОЗИТИ ЯК ЕФЕКТИВНІ ПОГЛИНАЧІ ВОДНЮ 158
Завалій І.Ю., Денис Р.В.[(1)], Вербовицький Ю.В., Березовець В.В., Штендер В.В.
Фізико-механічний інститут ім. Г.В.Карпенка НАН України,
м.Львів, 79601, вул.Наукова, 5, zavaliy@ipm.lviv.ua
[(1)] Hystorsys AS, P.O. Box 45, Kjeller NO-2027, Norway

ВПЛИВ ВОДНЮ НА МАГНЕТОАКУСТИЧНУ АКТИВНІСТЬ ФЕРОМАГНЕТИКА 167
Скальський В. Р., Рудавський Д. В.[(1)], Почапський Є.П.[(2)], Клим Б. П.[(3)]
Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України,
79060, м. Львів, вул. Наукова 5, skalsky.v@gmail.com;

ВПЛИВ ФАЗОВИХ ТА СТРУКТУРНИХ СТАНІВ НА ВОДНЕВО-СОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ГЕТЕРОФАЗНИХ СПЛАВІВ СИСТЕМИ TI-ZR-MN-V 175
Іванченко В.Г., Прядко Т.В., Дехтяренко В.А.
Інститут металофізики ім. Г.В.Курдюмова НАНУ,
03680, м. Київ, бульв. акад. Вернадського, 36, ivanch@imp.kiev.ua

ВПЛИВ НЕРОЗЧИННИХ ЕЛЕМЕНТІВ НА НАКОПИЧЕННЯ ТА ВИДІЛЕННЯ ДЕЙТЕРІЮ ІЗ МАГНІЄВИХ КОМПОЗИТІВ, ОТРИМАНИХ МЕТОДОМ ПОАТОМНОГО ЗМІШУВАННЯ КОМПОНЕНТ 182
Неклюдов І.М., Морозов О.М., Журба В.І., Купрін О.С., Проголаєва В.О.
Національний Науковий Центр "Харківський фізико-технічний інститут", НАН України,
61108, м. Харків, вул. Академічна, 1, morozov@kipt.kharkov.ua

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ СОРБЦІЇ-ДЕСОРБЦІЇ ВОДНЮ ВУГЛЕЦЕВИМИ НАНОТРУБКАМИ 190
Марчук Ю.В., Снігур О.В., Праженнік Ю.Г., Мартиненко Н.М., Небесний А.А.
Інститут газу НАНУ, 03113, Київ-113, вул. Дегтярівська, 39 umarch@i.com.ua

НАНОКОМПОЗИТНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ ДІОКСИДУ ТИТАНУ ЯК ПРОТОНГЕНЕРУЮЧІ ДОБАВКИ ПОЛІМЕРНИХ МЕМБРАН ПАЛИВНИХ ЕЛЕМЕНТІВ 194
Тельбіз Г.М., Леоненко Е.В, Бортишевський В.А., [(1)] Хижун О.Ю.[(2)] Манорик П.А.
Інститут фізичної хімії ім. Л.В.Писаржевського НАН України,
м. Київ 03028, пр.Науки 31.,м. Київ 03028, *gtelbiz@yahoo.co*m
(1)Інститут біорганічної хімії і нафтохімії НАН України,
м.Київ 02660, Мурманська 1, bort2001@ gmail.com
(2)Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України,
м. Київ, 03142, вул. Кржижановського, 3, hyzhyn@ipms.kiev.ua

БОР- ТА АЗОТВМІСНІ ПОРИСТІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ ВУГЛЕЦЮ ДЛЯ ТЕХНОЛОГІЇ АКУМУЛЮВАННЯ ВОДНЮ 200

Яремов П.С., Щербань Н.Д, Філоненко С.М., Ільїн В.Г.
Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАНУ,
03028, м. Київ, просп. Науки, 31, yaremovp@ukr.net, nataliyalisenko@ukr.net, svitmail@ukr.net, yaporuch@i.ua

Розділ 3. ВИКОРИСТАННЯ ВОДНЮ

ЕЛЕКТРОЛІТНІ ТА ЕЛЕКТРОДНІ МАТЕРІАЛИ ДЛЯ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОЇ (600 °С) ПАЛИВНОЇ КОМІРКИ НА ОСНОВІ ОКСИДУ ЦИРКОНІЮ, СТАБІЛІЗОВАНОГО КОМПЛЕКСНИМИ СКАНДІЄВМІСНИМИ ДОБАВКАМИ 209

Білоус А.Г., В'юнов О.І., Янчевський О. З., Коваленко Л.Л., Солопан С.О.
Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України,
03680, м. Київ, пр. Палладіна, 32/34, belous@ionc.kiev.ua

ВПЛИВ ВОДНЕВО-ТЕРМІЧНОЇ ОБРОБКИ (ВТО) ПОРОШКІВ НА ПІДВИЩЕННЯ ЕКСПЛУАТАЦІЙНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНИХ, ЗНОСОСТІЙКИХ МАТЕРІАЛІВ 216

Морозов І.А.; Скороход В. В.; Морозова Р.О.; Кондрашов О.В.
Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М.Францевича НАНУ,
03680, м. Київ, вул. Кржижанівського, 3, imorozov@i.ua

НАУКОВІ ОСНОВИ РЕАКЦІЙ ВЗАЄМОДІЇ ВОДНЮ З ІНТЕРМЕТАЛІДАМИ НА ОСНОВІ ТИТАНУ, І СИНТЕЗ НЕРУЙНІВНИХ ГІДРИДНИХ КОМПОЗИТІВ 222

Кучерявий О.В., Скороход В.В.
Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М.Францевича НАНУ,
03680, м. Київ, вул. Кржижанівського, 3, gelo1089@gmail.com

СТРУКТУРНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ В АНОДІ КЕРАМІЧНИХ ПАЛИВНИХ КОМІРОК ПІД ЧАС ЙОГО ВІДНОВЛЕННЯ ТА ОКИСНЕННЯ 229

Васильєв О.Д.[(1)], Бродніковський Є.М.[(1)], Бричевський М.М[(1)], Бродніковський Д.М.[(1)], Бродніковська І.В.[(1)], Кирпа О.Л.[(1)], Полішко І.О.[(1)], Головкова М.Є.[(1)], Самелюк А.В.[(1)], Бега М.Д.[(1)] Осташ О.П.[(2)], Василів Б.Д.[(2)], Подгурська В.Я.[(2)], Левандовська М.[(3)], Андрейчук М[(3)], Спихальський М.[(3)], Вейржановський Т.[(3)], Штаінбергер-Вілкенс Р.[(4)], МакДональд Н.[(4)]
[(1)] Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАНУ,
03680, м. Київ, вул. Кржижановського, 3, oleksa.vasylyev@gmail.com
[(2)] Фізико-механічний інститут ім. Г.В.Карпенка НАНУ,
79601, м. Львів, вул. Наукова, 5, ostash@ah.ipm.lviv.ua
[(3)] Warsaw University of Technology, Faculty of Materials Science and Engineering Materials Engineering,
Poland, 02-507, Warsaw, Woloska Str., 141, malew@inmat.pw.edu.pl
[(4)] University of Birmingham, School of Chemical Engineering, Centre for Hydrogen and Fuel Cell
Edgbaston, Birmingham, B15 2TT, UK, r.steinbergerwilckens@bham.ac.uk

КРИТЕРІЇ МІЦНОСТІ ТА ПРАЦЕЗДАТНОСТІ КОНСТРУКЦІЙНИХ СТАЛЕЙ У ВОДНЕВОМУ СЕРЕДОВИЩІ ІЗ УРАХУВАННЯМ ЇХ НАВОДНЮВАННЯ БІЛЯ ДЕФЕКТІВ – КОНЦЕНТРАТОРІВ НАПРУЖЕНЬ 239

Дмитрах І.М., Стащук М.Г, Сиротюк А.М., Білий О.Л., Дорош М.І.
Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАНУ,
79060, м. Львів, вул. Наукова, 5, dmtr@ipm.lviv.ua

ВИКОРИСТАННЯ ВОДНЮ ЯК ТИМЧАСОВОГО ЛЕГУВАЛЬНОГО ЕЛЕМЕНТУ В ПРОЦЕСАХ СИНТЕЗУ СПЛАВІВ НА ОСНОВІ ЦИРКОНІЮ І ТИТАНУ 246

Івасишин О.М., Саввакін Д.Г.
Інститут металофізики ім. Г.В.Курдюмова НАН України,
03142, м. Київ-142, вул. Вернадського, 36, ivas@imp.kiev.ua, savva@imp.kiev.ua

ОКСИДНІ НАНОМАТЕРІАЛИ ДЛЯ КОМПОНЕНТІВ ПАЛИВНИХ КОМІРОК 252

Даніленко І.А., Константінова Т.Є., Глазунов Ф.І., Ахкозов Л.А., Ящішин І.О.
Донецький фізико-технічний інститут НАНУ,
03028, м. Київ, пр. Науки, 46, matscidep@aim.com

РОЗРОБКА ТЕРМОГАЗОДИНАМІЧНИХ ОСНОВ СТВОРЕННЯ ВИСОКОЕФЕКТИВНИХ ВОДНЕВИХ ТУРБОУСТАНОВОК З ТЕРМОХІМІЧНИМ СТИСКОМ РОБОЧОГО ТІЛА 261

Мацевитий Ю.М., Русанов А.В., Соловей В.В., Кошельнік О.В.
Інститут проблем машинобудування ім. А.М. Підгорного НАНУ,
61046, м. Харків, вул. Дм. Пожарського, 2/10, solovey@ipmach.kharkov.ua

ВИКОРИСТАННЯ ВОДНЕВИХ ТЕХНОЛОГІЙ ДЛЯ ЗНИЖЕННЯ ТЕХНОГЕННОГО НАВАНТАЖЕННЯ НА ОТОЧУЮЧЕ СЕРЕДОВИЩЕ 268

Каніло П.М., Соловей В.В., Зіпунніков М.М., Літвінов В.О.
Інститут проблем машинобудування ім. А.М. Підгорного НАНУ,
61046, м. Харків, вул. Дм. Пожарського, 2/10, solovey@ipmach.kharkov.ua

ТЕРМОДИНАМІЧНІ ТА ТЕПЛОФІЗИЧНІ ОСНОВИ ПЕРЕТВОРЮВАННЯ ЕНЕРГІЇ В МЕТАЛОГІДРИДНИХ УСТАНОВКАХ 273

Соловей В.В., Чорна Н.А.
Інститут проблем машинобудування ім. А.М. Підгорного НАНУ,
61046, м. Харків, вул. Дм. Пожарського, 2/10, solovey@ipmach.kharkov.ua

МЕТАЛОГІДРИДНА ЕНЕРГОТЕХНОЛОГІЯ АКТИВАЦІЇ ВОДНЮ 279

В.В. Соловей, В.О. Літвінов
Інститут проблем машинобудування ім. А.М. Підгорного НАНУ,
61046, м. Харків, вул. Дм. Пожарського, 2/10, solovey@ipmach.kharkov.ua

ВИСОКОЕФЕКТИВНІ ЕЛЕКТРОКАТАЛІТИЧНІ СИСТЕМИ ДЛЯ ВОДНЕВО-КИСНЕВИХ ПАЛИВНИХ ЕЛЕМЕНТІВ НА ОСНОВІ ГІБРИДНИХ ВУГЛЕЦЬ-МЕТАЛОВМІСНИХ НАНОСТРУКТУРОВАНИХ МАТЕРІАЛІВ 282

Пірський Ю.К., Огенко В.М., Панчишин Т.М., Крупеннікова О.С.
Тупчієнко О.С., Лисюк Л.С., Шаранда Л.Ф.
Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України
пр-т Академіка Палладіна, 32/34, Київ, 03680, Україна, pirsky@ionc.kiev.ua

НАУКОВЕ ВИДАННЯ

ВОДЕНЬ В АЛЬТЕРНАТИВНІЙ ЕНЕРГЕТИЦІ ТА НОВІТНІХ ТЕХНОЛОГІЯХ

за загальною редакцією
В.В. Скорохода, Ю.М. Солоніна

Монографія

Формат 60г84/16. Ум. друк. арк. 7,37. Тираж 500. Зам. № 040-07

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) 502-41-23.