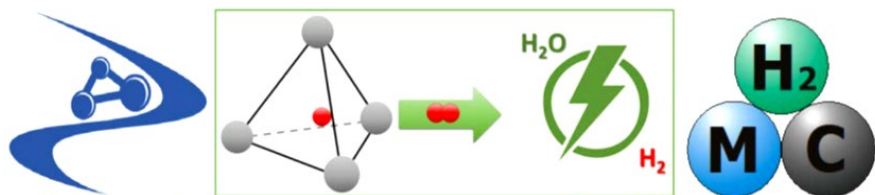


МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ФИЦ ПРОБЛЕМ ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ И МЕДИЦИНСКОЙ  
ХИМИИ РАН  
МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИВАНОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ОБЪЕДИНЕННЫЙ ИНСТИТУТ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР РАН  
ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ КЛАСТЕР ГК «РОСАТОМ»

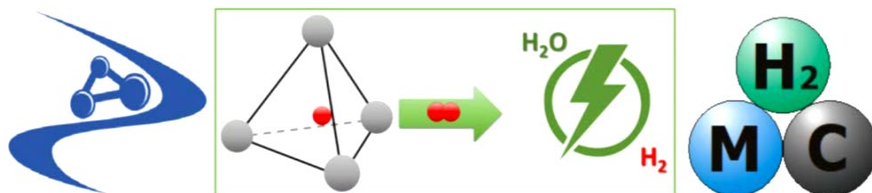


Научная конференция с международным участием и третья Молодежная школа  
"ВОДОРОДНЫЕ ЭНЕРГОТЕХНОЛОГИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ  
МЕТАЛЛОГИДРИДОВ",  
Черноголовка, ФИЦ ПХФ и МХ РАН, 1-4 октября 2024 г.

Сборник трудов

Черноголовка 2024

**MINISTRY OF SCIENCE AND HIGHER EDUCATION  
OF THE RUSSIAN FEDERATION  
RUSSIAN ACADEMY OF SCIENCES  
FEDERAL RESEARCH CENTER OF PROBLEMS OF CHEMICAL  
PHYSICS AND MEDICINAL CHEMISTRY OF THE RUSSIAN  
ACADEMY OF SCIENCES  
LOMONOSOV MOSCOW STATE UNIVERSITY  
IVANOV STATE UNIVERSITY  
JOINT INSTITUTE FOR HIGH TEMPERATURES OF THE  
RUSSIAN ACADEMY OF SCIENCES  
CHEMICAL TECHNOLOGY CLUSTER OF ROSATOM STATE  
CORPORATION**



**Scientific conference with international participation and the III Youth  
School "HYDROGEN ENERGY TECHNOLOGIES UTILISING  
METAL HYDRIDES"**

**Russia, Chernogolovka, FRC PCP MC RAS, October 01-04, 2024.**

**Book of Proceedings**

Chernogolovka 2024

Сборник трудов научной конференции с международным участием и третьей Молодежной школы "ВОДОРОДНЫЕ ЭНЕРГОТЕХНОЛОГИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТАЛЛОГИДРИДОВ"

В издании представлены тезисы пленарных лекций, приглашенных докладов устных и кратких сообщений научной конференции с международным участием и третьей Молодежной школы "ВОДОРОДНЫЕ ЭНЕРГОТЕХНОЛОГИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТАЛЛОГИДРИДОВ"

Работы изданы в авторской редакции

Технические редакторы - А.А. Арбузов, А.Н. Лапшин

Издание осуществлено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации

Мегагрант, соглашение № 75-15-2022-1126 от 01.07.2022

**ISBN: 978-5-91845-115-1**

ISBN 978-5-91845-115-1



9 785918 451151

Научная конференция с международным участием и  
Третья Всероссийская школа-семинар молодых ученых  
«ВОДОРОДНЫЕ ЭНЕРГОТЕХНОЛОГИИ С  
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТАЛЛОГИДРИДОВ» в рамках  
мегагранта «Металлогидридные технологии: от материалов к  
водородным системам хранения и преобразования энергии» в  
ФИЦ ПХФ и МХ РАН (г. Черноголовка Московской обл.)  
1–4 октября 2024 г.

### **ОРГАНИЗАТОРЫ**

ФИЦ ПРОБЛЕМ ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ И МЕДИЦИНСКОЙ  
ХИМИИ РАН  
МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
им. М.В. Ломоносова  
ИВАНОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ОБЪЕДИНЕННЫЙ ИНСТИТУТ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР  
РАН  
ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ КЛАСТЕР ГК «РОСАТОМ»

### **ОРГКОМИТЕТ**

#### **Сопредседатели оргкомитета:**

**Бульчев Б.М.**, профессор, зав. лабораторией химии высоких давлений МГУ им. М.В. Ломоносова

**Лотоцкий М.В.**, зав. лабораторией металлогидридных энерготехнологий ФИЦ ПХФ и МХ РАН

**Тарасов Б.П.**, зав. Комплексом лабораторий водородного материаловедения ФИЦ ПХФ и МХ РАН

#### **Заместители председателя:**

**Дуников Д.О.**, зав. лабораторией водородных энерготехнологий ОИВТ РАН

**Клямкин С.Н.**, профессор, зам. зав. кафедрой химической технологии и новых материалов МГУ им. М.В. Ломоносова

**Клюев М.В.**, профессор кафедры фундаментальной и прикладной химии Ивановского государственного университета

#### **Члены оргкомитета:**

Антонов В.Е., профессор ИФТТ РАН

Володин А.А., зав. лаб. ФИЦ ПХФ и МХ РАН

Добровольский Ю.А., профессор, рук. ЦВТ АФК «Система»  
Лысков Н.В., зав. отделом ФИЦ ПХФ и МХ РАН  
Мельников С.А., науч. рук. лаб. АО «Гиредмет»  
Минко К.Б., доцент МЭИ  
Московский М.Н., профессор ФНАИЦ «ВИМ»  
Попель О.С., профессор ОИВТ РАН  
Санин В.В., зав. лаб. АО «Гиредмет»  
Синицын В.В., профессор ВШЭ  
Теруков Е.И., профессор ФТИ РАН  
Фурсиков П.В., зав. лаб. ФИЦ ПХФ и МХ РАН  
Ярославцев А.Б., академик, ИОНХ РАН  
Prof V.M. Linkov, Director of South African Institute of Advanced  
Materials Chemistry (SAIAMC) at the University of the Western  
Cape (UWC), South Africa  
Assoc. Prof I. Tolj, Faculty of Electrical Engineering, Mechanical  
Engineering and Naval Architecture at the University of Split  
(FESB), Croatia  
Prof P. Muthukumar, Indian Institute of Technology Tirupati (ИТТ),  
India

**Ученые секретари:**

Конференции: Лапшин А.Н., снс ФИЦ ПХФ и МХ РАН, e-mail:  
lapshin@icrp.ac.ru

Школы: Арбузов А.А., снс ФИЦ ПХФ и МХ РАН, e-mail:  
arbuzov@icrp.ac.ru

**Место проведения:** г. Черноголовка, пр-т акад. Семенова, 1,  
ФИЦ ПХФ и МХ РАН, корп. 1/2, этаж 2, зал заседаний.

## **ORGANIZERS**

FEDERAL RESEARCH CENTER OF PROBLEMS OF CHEMICAL  
PHYSICS AND MEDICINAL CHEMISTRY OF THE RUSSIAN  
ACADEMY OF SCIENCES (FRC PCP MC RAS)  
LOMONOSOV MOSCOW STATE UNIVERSITY (MSU)  
IVANOVO STATE UNIVERSITY (IvSU)  
JOINT INSTITUTE FOR HIGH TEMPERATURES OF THE  
RUSSIAN ACADEMY OF SCIENCES (JIHT RAS)  
CHEMICAL TECHNOLOGY CLUSTER OF ROSATOM STATE  
CORPORATION

## **ORGANIZING COMMITTEE**

### **Co-Chairs:**

**Prof B.M. Bulychev**, MSU, Head of Laboratory

**M.V. Lototskiy**, Head of Laboratory of Metal Hydride Energy  
Technologies at FRC PCP MC RAS

**B.P. Tarasov**, Head of Complex of Laboratories for Hydrogen  
Materials Science at FRC PCP MC RAS

### **Deputy Chairs:**

**D.O. Dunikov**, Head of Laboratory of Hydrogen Technologies at  
JIHT RAS

**Prof S.N. Klyamkin**, Deputy Head of Department at MSU

**Prof M.V. Klyuev**, IvSU

### **Members:**

Prof V.Ye. Antonov, Osipyan Institute of Solid State Physics RAS  
(ISSP RAS)

A.A. Volodin, Head of Laboratory at FRC PCP MC RAS

Prof Yu.A. Dobrovolsky, Head of Center of Hydrogen Technologies  
at Sistema Public Joint Stock Financial Corporation (CHT AFK  
Sistema)

N.V. Lyskov, Head of Department at FRC PCP MC RAS

S.A. Melnikov, Scientific Supervisor of Laboratory at JSC  
GIREDMET

Assoc. Prof K.B. Minko, National Research University "Moscow  
Power Engineering Institute" (MPEI)

S.V. Mitrokhin, Head of Laboratory at MSU

Prof S.I. Nefedkin, MPEI

V.V. Sanin, Head of Laboratory at JSC GIREDMET  
Prof V.V. Sinitsin, National Research University “Higher School of Economics” (HSE)  
Prof E.I. Terukov, The Ioffe Institute of Russian Academy of Science (FTI)  
P.V. Fursikov, Head of Laboratory at FRC PCP MC RAS  
Academician A.B. Yaroslavtsev, Institute of General and Inorganic Chemistry of Russian Academy of Sciences (IGIC)  
S.A. Filatov, Head of Laboratory at A.V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus  
Prof V.M. Linkov, Director of South African Institute of Advanced Materials Chemistry (SAIAMC) at the University of the Western Cape (UWC), South Africa  
Assoc. Prof I. Tolj, Faculty of Electrical Engineering, Mechanical Engineering and Naval Architecture at the University of Split (FESB), Croatia  
Prof P. Muthukumar, Indian Institute of Technology Tirupati (IITT), India

**Academic Secretaries:**

Conference: A.N. Lapshin, Senior Researcher at FRC PCP MC RAS,  
e-mail: lapshin@icp.ac.ru  
School: A.A. Arbuzov, Senior Researcher at FRC PCP MC RAS,  
e-mail: arbuzov@icp.ac.ru

# ПРОГРАММА КОНФЕРЕНЦИИ И ШКОЛЫ

1 октября, вторник

9-00 – 10-00 *Регистрация участников*

*Кофе-брейк*

10.00– 10.30 *Открытие конференции*

Ведущий – Булычев Б.М.

**Директор ФИЦ ПХФ и МХ РАН Голосов Е.В.**

**Председатель оргкомитета профессор МГУ Булычев Б.М.**

**Ведущий ученый - руководитель мегагранта Лотоцкий М.В.**

**Заведующий Комплексом лабораторий Тарасов Б.П.**

10-30 – 12-30 *Пленарные доклады*

Ведущий – Булычев Б.М.

**10-30 Булычев Б.М. (МГУ).** Водородная энергетика: миф или реальность?

**11-00 Попель О.С. (ОИВТ РАН).** Декарбонизация энергетики России: ВИЭ, водород и/или другие технологии???

**11-30 Лотоцкий М.В. (ФИЦ ПХФиМХ).** Водородные и металлгидридные энерготехнологии: современное состояние и перспективы.

**12-00 Васильев Ю.В. (МФТИ).** Полигон водородных технологий и пилотных проектов на Сахалине.

12-30 – 13-30 *Обед*

13-30 – 15-30 *Приглашенные доклады*

Ведущий – Тарасов Б.П.

**13-30 Тарасов Б.П. (ФИЦ ПХФиМХ).** Проблема хранения и транспортировки водорода и металлгидридные технологии.

**14-00 Задорожный В.Ю.,** Клямкин С.Н., Король А.А., Задорожный М.Ю., Калошкин С.Д. (МИСиС, МГУ). Особенности взаимодействия с водородом гидридообразующих сплавов в неравновесном состоянии и композиционных материалов на их основе.

**14-20 Санин В.В.,** Мельников С.А., Животворев М. В., Солнцева Е.Б. (ГИРЕДМЕТ). Возможности металлургии сплавов в АО «Гиредмет»: от металлгидридов до конструкционных спецсплавов для водородных энерготехнологий.

**14-40 Дуников Д.О. (ОИВТ).** Работы ОИВТ в области водородных



энерготехнологий.

- 15-00** **Богдан В.И.** (ИОХ). Системы аккумуляции, хранения и получения ковалентно связанного водорода.
- 15-20** **Кудияров В.Н.,** Кенжиев А., Эльман Р.Р., Курдомов Н., Лаптев Р.С., Лидер А.М. (ТПУ). Композиты для эффективного хранения водорода на основе гидрида магния и наноразмерных добавок.
- 15-40** **Карасевич В.А.** (МФТИ). Перспективы применения водорода в качестве источника энергии для карьерных самосвалов на примере БелАЗ.
- 16-00** **Минко К.Б.,** Лотоцкий М.В., Тарасов Б.П. (МЭИ, ФИЦ ПХФиМХ). Учет переменности свойств металлогидридной засыпки при расчетах тепло- и массообмена в системах хранения и очистки водорода.

**16-20 – 16-40** *Кофе-брейк*

**16-40 – 18-20** *Приглашенные доклады*

Ведущий – Мельников С.А.

- 16-40** **Ананьев М.В.,** Еремин В.А., Дыбов В.А., Ахмадеев А.Р., Стрелков С.А., Прохоров А.Д., Боровитин Д.С., Сафронов Г.С., Маркин А.А., Бочканов Ф.Ю., Стариков А.Б. (ГИРЕДМЕТ). Материалы и технологии для создания среднетемпературных твердооксидных топливных элементов
- 17-00** **Лысков Н.В.** (ФИЦ ПХФиМХ). Катодные материалы для твердооксидных топливных элементов.
- 17-20** **Блинов Д.В.,** Дуников Д.О. (ОИВТ). Металлогидридная установка для безопасного хранения водорода.
- 17-40** **Фурсиков П.В.** (ФИЦ ПХФиМХ). Экспериментальные и теоретические исследования водород-сорбирующих и водородостойких материалов.
- 18-00** **Романов И.А.,** Дуников Д.О., Еронин А.А. (ОИВТ). Модифицированный метод Сивертса для измерения РСТ-изотерм.

**19-00 – 20-00** *Фуршет*

2 октября, среда

9-30 – 10-00 *Кофе-брейк*

10-00 – 12-30 *Приглашенные доклады*

Ведущий – Лотоцкий М.В.

**10-00 Prof P. Muthukumar**, Indian Institute of Technology Tirupati (ИИТТ), India (on-line). Design, development and testing of metal hydride-based devices for hydrogen storage, purification and compression applications.

**11-00 Parida A.**, Indian Institute of Technology Tirupati (ИИТТ), India (on-line). Design, development and experimental research on industrial scale metal hydride-based compression and purification system

**11-40 Prof Tolj I.**, Radica G. University of Split (FESB), Croatia (on-line). Proton exchange membrane fuel cells in marine applications

**12-20 Davids M.W.**, South Africa (on-line). Hydrogen sorption performances of low-medium- and high-entropy alloys: modelling and experiment

**12-50 Левченко А.В.** (ФИЦ ПХФиМХ). Разработки Центра НТИ в области твердополимерных топливных элементов.

**13-10 Володин А.А.** (ФИЦ ПХФиМХ). Интерметаллиды для хранения водорода и электрохимических источников энергии.

13-30 – 14-30 *Обед*

14-30 – 15-50 *Устные доклады (по 10 мин)*

Ведущий – Фурсиков П.В.

**14-30 Арбузов А.А.** (ФИЦ ПХФиМХ). Водород-аккумулирующие металл-графеновые композиты.

**14-40 Казаков А.Н.** (ОИВТ). (on-line). Эффективность отделения водорода металлгидридными материалами.

**14-50** Кудияров В.Н., **Кенжиев А.**, Эльман Р.Р., Курдюмов Н., Лидер А.М. (ТПУ). Порошковая композиция на основе гидроксида магния и наноразмерного Ni, полученного методом электровзрыва, для высокоэффективного хранения водорода.

**15-00 Никонова Д.И.**, Король А.А., Бердоносова Е.А., Чернышихин С.В., Задорожный М.Ю., Клямкин С.Н., Задорожный В.Ю. (МИСиС, МГУ). Получение объёмных пористых структур селективным лазерным плавлением порошков гидридообразующих сплавов.

**15-10 Саввотин И.М.**, Бердоносова Е.А., Клямкин С.Н., Король А.А.

- (МГУ, МИСиС). Высокоэнтропийные сплавы системы Ti-Zr-V-Nb-Ta-Hf: особенности взаимодействия с водородом.
- 15-20 Можжухин С.А.** (ФИЦ ПХФиМХ). Влияние катализаторов Ni/ГПМ и Pd/МОФ на обратимое гидрирование магния.
- 15-30 Шамов И.Д.** (ФИЦ ПХФиМХ). Влияние добавок и методов плавки на водородсорбционные свойства сплавов титана с железом.
- 15-40 Ахременков Б.В.** (ФИЦ ПХФиМХ). Металлогидридное выделение водорода из продуктов разложения метана.
- 15-50 – 16-20 Кофе-брейк**
- 16-20 – 17-40 Устные доклады (по 10 мин)**  
Ведущий – Володин А.А.
- 16-20 Шмалый С.Д.,** Лапшин А.Н., Володин А.А. (ФИЦ ПХФиМХ). Изучение структуры и элементного состава интерметаллидов  $\text{La}(\text{Ni},\text{Al})_5$ , полученных методом электродуговой плавки.
- 16-30 Свеженцева А.Ю.,** Казаков А.Н., Блинов Д.В. (ОИВТ). Разработка и исследование металлогидридных сплавов для использования в химических источниках тока.
- 16-40 Сидоров В.Л.,** Баймуратова Р.К., Можжухин С.А., Дорохов В.Г., Джардималиева Г.И. (ФИЦ ПХФиМХ). Рациональный подход к синтезу и каталитическая активность Pd-содержащего  $\text{UiO-66}$  в реакциях гидрирования магния и непредельных соединений.
- 16-50 Магдалинова Н.А.,** Арбузов А.А., Клюев М.В. (ИвГУ). Никельсодержащий графеноподобный материал в гидрировании нитробензола.
- 17-00 Гальцов-Циенциала М.С.,** Дудоладов А.О., Григоренко А.В., Власкин М.С. (МАИ). Получение углерода и водорода методом пиролиза метана в керамической трубе.
- 17-10 Якушин И.О.,** Володин А.А. (ФИЦ ПХФиМХ). Композитные катодные материалы на основе бинарных гидроксидов для щелочных источников тока.
- 17-20 Горячева Е.А.,** Клюев М.В., Володин А.А. (ИвГУ, ФИЦ ПХФиМХ). Формирование углерод-металлических композитов на поверхности металлогидридов.
- 17-30 Усманов Р.И.,** Кулаков В.И. (ВШЭ, ИФТТ). Теплоемкость гидридов кобальта.

3 октября, четверг

9-00 – 9-30 *Кофе-брейк*

9-30 – 9-40 *Открытие школы*

**Клюев М.В.**

**Лотоцкий М.В.**

**Тарасов Б.П.**

9-40 – 12-30 *Лекции ведущих ученых (по 40 мин)*

Ведущий – Клюев М.В.

9-40 **Лотоцкий М.В.** (ФИЦ ПХФиМХ, UWC-South Africa).  
Газофазные приложения металлгидридов.

10-20 **Тарасов Б.П.** (ФИЦ ПХФиМХ). Водородные и  
металлогидридные технологии: спецкурс.

11-00 **Седов И.В.** (ФИЦ ПХФиМХ). Современные методы  
получения водорода из углеводородного сырья.

11-40 – 12-00 *Кофе-брейк*

12-00 – 14-00 *Лекции ведущих ученых (по 40 мин)*

Ведущий – Лотоцкий М.В.

12-00 **Лысков Н.В.** (ФИЦ ПХФиМХ). Твердоокисные топливные  
элементы.

12-40 **Шмыглева Л.В.,** Бельмесов А.А., Левченко А.В. (ФИЦ  
ПХФиМХ). Низкотемпературные водородно-воздушные  
топливные элементы: принцип работы, основные материалы и  
конструкционные решения.

13-20 **Арбузов А.А.** (ФИЦ ПХФиМХ). Углеродные материалы для  
водородных технологий.

14-00 – 15-00 *Обед*

15-00 – 16-00 *Доклады молодых ученых (по 15 мин)*

Ведущий – Фурсиков П.В.

15-00 **Можжухин С.А.** (ФИЦ ПХФиМХ). Влияние Ni-катализатора  
на кинетику обратимой реакции разложения  $MgH_2$ .

15-15 **Шиховцев А.В.** (ФИЦ ПХФиМХ). Водород-генерирующие  
системы на основе боргидрида натрия для мобильных  
источников энергии.

15-30 **Ахременков Б.В.** (ФИЦ ПХФиМХ). Плазмохимическое  
разложение метана с металлгидридным выделением  
водорода.

**15-45 Шамов И.Д.** (ФИЦ ПХФиМХ). Новые композитные материалы на основе модифицированного интерметаллида TiFe и системы хранения водорода на их основе.

**16-00 – 16-20 Кофе-брейк**

**16-20 – 18-00 Посещение ФИЦ ПХФ и МХ РАН**

4 октября, пятница

9-30 – 10-00 *Кофе-брейк*

10-00 – 12-00 *Лекции ведущих ученых (по 40 мин)*

Ведущий – Тарасов Б.П.

10-00 **Чаркин О.П.** (ФИЦ ПХФиМХ). Возможности экспериментальных и теоретических исследований каталитической активности нано- и субнаноразмерных кластеров металлов.

10-40 **Фурсиков П.В.** (ФИЦ ПХФиМХ). Физико-химические методы исследования водород-сорбирующих и водородостойких материалов.

11-20 **Клюев М.В.** (ИвГУ). Проблемы высшей школы: взгляд изнутри.

11-50 – 12-10 *Кофе-брейк*

12-20 – 14-00 *Лекции ведущих ученых*

Ведущий – Клюев М.В.

12-10 **Володин А.А.** (ФИЦ ПХФиМХ). Металлогидридные электрохимические источники тока.

12-50 **Левченко А.В.** (ФИЦ ПХФиМХ). Твердополимерные топливные элементы.

13-30 **Герасимова Е.В.** (ФИЦ ПХФиМХ). Подходы к математическому моделированию компонентов топливных элементов.

14-00 – 15-00 *Обед*

15-00 – 16-00 *Доклады молодых ученых (по 10 мин)*

Ведущий – Володин А.А.

15-00 **Шмалий С.Д.** Анодные материалы для Ni/MH источников тока.

15-10 **Якушин И.О.** Катодные материалы для Ni/MH источников тока.

15-20 **Горячева Е.А.** Металл-углеродные материалы для электрохимических приложений.

15-30 **Рубан Е.А., Ханин Д.А., Рыкалина У.С., Махно Д.Д., Душик В.В., Кузнецов В.В.** (РХТУ, ИФХЭ). Электрокатализатор на основе платины, осаждённый на карбид вольфрама для

электрохимических применений.

**15-40 Рыкалина У.С.,** Рачко С.Ю., Рубан Е.А., Душик В.В. (РХТУ, ИФХЭ). Электроактивный материал электрода на основе карбида вольфрама, полученный химическим осаждением из газовой фазы

**15-50 Баранникова А.С.,** Щербаков И.Н. (ЮФУ). Каталитические свойства комплексов Ni(II) на основе бис-тиосемикарбазонов диацетила.

**16-10 – 16-30 Кофе-брейк**

**16-30 – 17-00** *Заккрытие конференции и Школы.  
Подведение итогов конкурса молодых ученых.  
Вручение сертификатов.*

**18-00 Банкет (кафе «Комарик»)**

**Научная конференция с международным участием  
«ВОДОРОДНЫЕ ЭНЕРГОТЕХНОЛОГИИ С  
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТАЛЛОГИДРИДОВ»**

**КНИГА ТРУДОВ**

*Издается в авторской редакции*

**ПРИГЛАШЕННЫЕ ДОКЛАДЫ**



## **ВОДОРОДНЫЕ И МЕТАЛЛОГИДРИДНЫЕ ЭНЕРГОТЕХНОЛОГИИ: СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ**

Лотоцкий М.В.

ФИЦ Проблем химической физики и медицинской химии РАН

Основу современной энергетики составляют ископаемые виды топлива (первичные источники) и продукты их переработки (энергоносители). Среди них особая нагрузка приходится на нефтепродукты, главным образом потребляемые моторным транспортом (3/4 мирового потребления нефти).

Если существующая политика в области энергетики и транспорта не изменится, доля углеводородных топлив в энергобалансе будет продолжать расти и составит к 2030 г. 90% от темпов роста всего энергопотребления. Общий объем углеводородных топлив при этом за период 2000–2030 гг. увеличится в 2 раза.

Указанная тенденция порождает целый ряд проблем, связанных с ограниченными запасами ископаемых топлив и их неравномерным распределением в мире, а также растущим загрязнением окружающей среды, включая выбросы диоксида углерода, накопление которого в атмосфере приводит к глобальному потеплению вследствие парникового эффекта.

Данные проблемы обусловили необходимость структурных изменений в энергетике и связанных с ней секторах, включая промышленность и транспорт. Эти изменения должны быть направлены на снижение потребления ископаемых топлив и уменьшение вредных выбросов, включая парниковые газы. Согласно прогнозам Международного энергетического агентства, доля углеводородных топлив в структуре мировой энергетики должна снизиться с 67% в 2019 г. до 24% в 2040 г. Более половины первичной энергии должно будет вырабатываться из возобновляемых источников энергии (ВИЭ), включая солнечную и ветроэнергетику.

Выработка энергии с использованием ВИЭ характеризуется значительными сезонными и суточными несоответствиями производства и потребления. В связи с этим,

проблема разработки высокоэффективных и экономичных технологий хранения энергии имеет особую актуальность. Наиболее перспективными в отношении плотности хранения энергии являются водородные энергосистемы, использующие топливные элементы (Рис. 1).

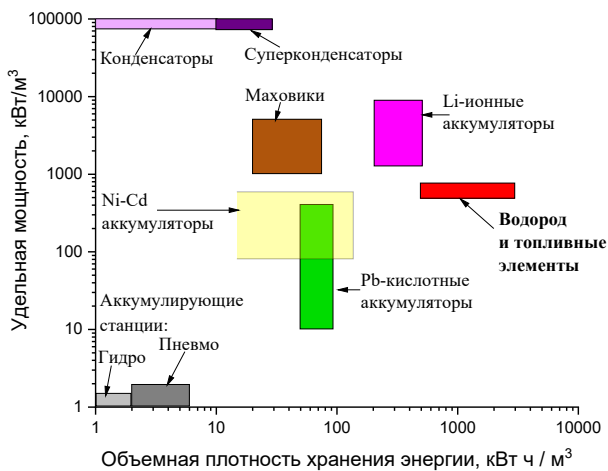


Рис. 1. Плотность и удельная мощность хранения энергии различными методами

Привлекательность водорода как синтетического энергоносителя обусловлена наличием освоенных технологий его производства из различного сырья, неограниченной сырьевой базой для получения водорода разложением воды, экологической чистотой и высокой эффективностью процессов преобразования энергии, высоким энергосодержанием на единицу массы, в 3 раза превышающим аналогичный показатель углеводородных топлив. В то же время, низкая плотность газообразного водорода ( $0,09 \text{ кг/м}^3$  при нормальных условиях и  $14,4 \text{ кг/м}^3$  при давлении 200 бар и температуре  $25^\circ\text{C}$ ) и связанное с ней крайне низкое энергосодержание на единицу объема обуславливает необходимость разработки эффективных методов хранения водорода.

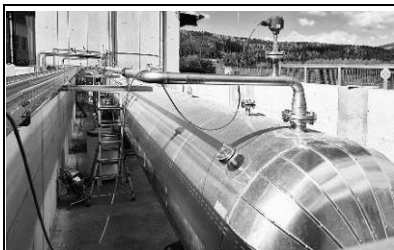
Одним из перспективных методов хранения водорода является использование металлгидридов (МГ). Наряду с

высокой водородоемкостью на единицу объема, в 1,5–2 раза превышающей плотность жидкого водорода, и умеренными затратами энергии в форме бросового тепла, металлогидриды характеризуются исключительной технологической гибкостью, которая позволяет эффективно использовать их в ряде нишевых приложений, в том числе для обеспечения альтернативных методов хранения водорода через его термосорбционное компримирование. Такая гибкость обусловлена уникальным сочетанием свойств металлогидридов (Рис. 2), позволяющих объединять несколько функциональных операций (например, хранения, очистки и компримирования водорода) в едином многофункциональном устройстве.



Рис. 2. Свойства МГ и соответствующие приложения

В докладе рассмотрены основные особенности и современное состояние разработок в области водородных энерготехнологий с упором на хранение водорода и родственные приложения, связанные с использованием металлогидридов. Показана перспективность металлогидридных систем хранения водорода в стационарных условиях (Рис. 3), либо на борту транспортных средств, требующих противовес (Рис. 4), а также – металлогидридных термосорбционных компрессоров в составе заправочных станций (Рис. 5).



*Рис. 3. Стационарный металлгидридный аккумулятор водорода (до 250 кг H<sub>2</sub>) компании GKN (Германия)*



*Рис. 4. Аккумулятор водорода для погрузчика на топливных элементах (2 кг H<sub>2</sub>) центра компетенции HySA Systems (ЮАР)*



*Рис. 5. Металлогидридный термосорбционный компрессор (30–450 бар, 22,5 нм<sup>3</sup>/ч) в составе водородной заправочной станции, разработанный в рамках проекта ЕС «COSMHYS»*

*Также представлено описание работ, выполненных под руководством докладчика в рамках Мегагранта Министерства образования и науки Российской Федерации «Металлогидридные технологии: от материалов к водородным системам хранения и преобразования энергии» за 2022–2024 гг. (Соглашение № 75-15-2022-1126 от 01.07.2022).*

# ПРОБЛЕМА ХРАНЕНИЯ И ТРАНСПОРТИРОВКИ ВОДОРОДА И МЕТАЛЛОГИДРИДНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

Тарасов Б.П.

ФИЦ Проблем химической физики и медицинской химии РАН

Одной из основных проблем водородных технологий является проблема безопасного хранения и транспортировки водорода. Основные недостатки существующих промышленных методов – в газообразном состоянии под высоким давлением и жидком состоянии при низких температурах – не удовлетворяют высоким требованиям техники безопасности и себестоимости. Для компактного хранения и эффективной транспортировки газообразного водорода требуются сверхвысокие давления, что предъявляет серьезные требования к конструкционным материалам (водород обладает высокой диффузионной способностью) и к обеспечению техники безопасности (водород – взрывоопасный газ). Технология хранения и транспортировки жидкого водорода очень дорогая (для сжижения водорода затрачивается около 30 % энергии окисления водорода) и небезопасная из-за неизбежности испарения водорода (табл. 1).

Таблица 1

**Основные методы и условия хранения водорода**

Состояние водорода	Газообразный водород			Жидкий водород	Водород в связанном состоянии
Давление, атм	1	350	700	1	1
Температура, К	300	300	300	20	300
Расстояние $H_2-H_2$ или $H-H$ , нм	3,3	0,54	0,45	0,36	0,21
Концентрация атомов, ат./см <sup>3</sup>	$5,6 \cdot 10^{19}$	$1,3 \cdot 10^{22}$	$2,3 \cdot 10^{22}$	$4,2 \cdot 10^{22}$	$10,7 \cdot 10^{22}$
Схема расположения молекул или атомов водорода					
Системы хранения					

В настоящее время активно исследуется метод адсорбционного хранения водорода на различных сорбентах, но себестоимость технологии энергозатратна из-за применения

низких температур, высокой стоимости сорбентов с развитой поверхностью, повышенной чувствительности к примесям и необходимости регенерации. Рассматриваются как перспективные способы хранения и транспортировки водорода в ковалентно-связанном состоянии в обратимо взаимодействующих с водородом органических соединениях (бензол, толуол, дибензол, этилкарбазол и т.д.). Наиболее эффективными катализаторами гидрирования являются Pt и Pd на различных носителях, оптимальными температурами гидрирования – 200–250°C, дегидрирования – 250–350°C. Этот метод перспективен, но есть проблемы стоимости и ресурса работы. Аммиачные, метанольные и метановые системы хранения и транспортировки ковалентно-связанного водорода привлекательны из-за развитой инфраструктуры, но дороги из-за высоких температур разложения соединений и высокой стоимости получаемого водорода.

Металлогидридный способ хранения водорода основан на обратимой реакции взаимодействия водорода с металлами, сплавами и интерметаллическими соединениями. Он привлекателен из-за высокой плотности водорода (в некоторых гидридах содержание атомов водорода в 1.5–2 раза выше, чем в жидком водороде), широкого интервала рабочих давлений и температур, высокой безопасности в работе (табл. 2).

Таблица 2

### Состав и характеристики перспективных металлогидридных материалов

Материал	Состав	Рабочий интервал		H, масс. %
		T, °C	P, атм	
Металлы	Mg	300 - 400	1 - 10	7.6
	V	0 - 200	1 - 200	3.5
	Ti	500 - 600	1 - 10	4.0
Интерметаллические соединения	AB <sub>5</sub> (A - La, Mm, Ca; B - Ni, Al, Co, Sn)	0 - 200	0.1 - 150	1.2-1.5
	AB <sub>2</sub> (A - Ti, Zr; B - Cr, Mn, Fe)	-70 - 150	0.1 - 250	1.5-2.5
	AB (A - Ti, Zr; B - Fe, Ni)	0 - 150	1 - 100	1.7-2.0
	A <sub>2</sub> B (A - Mg; B - Ni, Cu)	200 - 300	1 - 100	2.5-3.7
Сплавы	На основе Mg: Mg-Ni, Mg-Ni-RE	250 - 400	1 - 10	4-7
	На основе V: V-Cr-Mn	0 - 200	1 - 150	1.8-3.7
	На основе Ti: Ti-Al-Ni	200 - 600	1 - 10	3-5

Для поиска и выбора перспективных металлгидридных материалов необходимо изучить и определить: лимитирующие стадии обратимого гидрирования, диаграммы состояния в системе металлическая фаза – водород, кинетические и термодинамические параметры сорбции и десорбции водорода, характер влияния примесей в металлических фазах и в водороде, эффекты гистерезиса и деградации, циклическую стабильность при многократных повторениях циклов «гидрирование–дегидрирование», возможность регулирования давления гидридообразования и скоростей потока водорода, способы активации процессов гидрирования, технико-эксплуатационные характеристики согласно требованиям прикладного использования.

Из-за проблем обеспечения безопасности (табл. 3) и уменьшения энергозатрат иногда выгоднее производить и использовать водород без длительного хранения и транспортировки, т.е. производить конкретно на месте потребления.

Таблица 3

### Причины опасности при различных способах хранения и транспортировки водорода

Способ	Принцип работы	Причины опасности
Сжатый водород		Высокие давления. Возможность взрыва в случае повреждения баллона и газопровода. Водородное охрупчивание конструкционных материалов.
Жидкий водород		Нарушение теплоизоляции. Возможность затвердевания O <sub>2</sub> в жидком H <sub>2</sub> . Постоянное испарение водорода из системы. Охрупчивание материалов при низких температурах.
Водород в жидких соединениях		Возможный разлив токсичных соединений. Возможность возгорания горючей жидкости. Высокие температуры при гидрировании и дегидрировании.
Водород в гидридах металлов		Возможный унос высокодисперсного порошка металла или гидрида. Возможность самовоспламенения порошка металла или гидрида в контакте с воздухом.

В Комплексе лабораторий водородного материаловедения ФИЦ ПХФ и МХ РАН ведется разработка новых материалов и прототипов устройств для газофазных и электрохимических применений (рис. 1). В лаборатории металлгидридных

энерготехнологий (рук. Лотоцкий М.В.) основные усилия направлены на разработку научных основ поиска новых материалов для хранения и компримирования водорода, на оптимизацию технологий приготовления водород-аккумулирующих сплавов и композитов, моделирование систем металл–водород, на разработку металлгидридных аккумуляторов и компрессоров водорода, материалов для генерирования водорода высокого давления, на создание прототипов энергоустановок с использованием металлгидридных накопителей водорода. В лаборатории гидридных и боридных наноматериалов (рук. Фурсиков П.В.) проводятся экспериментальные и квантовохимические исследования наноразмерных гидридных материалов, синтезируются коррозионностойкие боридные и нитридные порошки и пленки, разрабатываются научные подходы к созданию водород-нейтральных конструкционных материалов. В лаборатории металлгидридных источников тока (рук. Володин А.А.) проводится поиск новых металлгидридных и гидроксидных материалов, разрабатываются композитные электроды и электролиты, создаются прототипы металлгидридных батарей и топливных элементов.



Рис. Комплекс лабораторий водородного материаловедения: состав и стратегия перехода от материалов к устройствам

В Комплексе большое внимание уделяется подготовке кадров в области водородного материаловедения: выполняются аспирантские и дипломные работы, читаются спецкурсы по



водородной энергетике для студентов ФФФХИ МГУ им. М.В. Ломоносова, факультета физики ВШЭ и ФЭФМ ФМХФ МФТИ.

На наш взгляд, основными препятствиями коммерциализации водородных технологий в настоящее время являются:

- высокая стоимость «зеленого» водорода и отсутствие инфраструктуры;
- дороговизна оборудования для производства, транспортировки и использования водорода;
- высокие энергозатраты на обеспечение безопасности водородной инфраструктуры;
- ограниченность правовой базы использования водородного топлива;
- наличие проблем в области охраны окружающей среды, здравоохранения, промышленной безопасности;
- недостаточное количество специалистов в области водородных технологий.

*В докладе представлены и обсуждены результаты работ, выполненных в рамках Госзадания (№ госрегистрации 124013000692-4), Мегагранта (Соглашение № 075-15-2022-1126), Гранта РНФ (Соглашение № 23-13-00418), Международного гранта (Соглашение № 075-15-2024-654).*

# **ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С ВОДОРОДОМ ГИДРИДООБРАЗУЮЩИХ СПЛАВОВ В НЕРАВНОВЕСНОМ СОСТОЯНИИ И КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ**

Задорожный В.Ю.<sup>1</sup>, Клямкин С.Н.<sup>2</sup>, Король А.А.<sup>1</sup>, Задорожный  
М.Ю.<sup>1</sup>, Калошкин С.Д.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Университет науки и технологий МИСИС

<sup>2</sup> МГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет

Синтезу и изучению функциональных свойств наноструктурных и аморфных материалов, находящихся в неравновесном или метастабильном состоянии, посвящено большое число исследований. Это обусловлено тем, что наноструктурные материалы кардинально отличаются от своих микро- и макрокристаллических аналогов, например, они могут иметь высокие показатели прочности при высоких пластических характеристиках.

Методы, включающие в себя использование экстремально высоких степеней деформации и скоростей закалки, являются одними из наиболее эффективных и интенсивно развивающихся в последние годы, так как позволяют получать новые функциональные и конструкционные материалы с высокими эксплуатационными характеристиками. Особенностью таких методов является возможность получения неравновесного состояния в материале, в том числе аморфного, наноструктурного или субмикроструктурного, благодаря которому существенно меняются в сторону улучшения различные физические и физико-химические свойства материалов.

Поэтому использование экстремальных методов воздействий при производстве неравновесных и наноструктурированных сплавов-накопителей водорода (СНВ) и композиционных гидридообразующих материалов на их основе представляет особый интерес. Так, использование методов экстремального воздействия позволяет плавно управлять фазово-структурным состоянием сложнелегированных СНВ,

одновременно влияя на водородную ёмкость и кинетику процессов гидрирования и дегидрирования. Множественность локальных структурных состояний при создании аморфных и наноструктурированных материалов способствует формированию в структуре низкобарьерных энергетических путей, что также существенно влияет на улучшение кинетических характеристик СНВ при обратимом гидрировании, особенно при формировании объёмных структур.

Одним из результатов применения экстремальных методов воздействия на характеристики СНВ является существенное расширение однофазных областей существования сплавов, обусловленное ростом взаимной растворимости компонентов в твердых растворах. Так, метод механохимического синтеза (МХС) позволяет получать пересыщенные твердые растворы при относительно низких гомологических температурах. При отсутствии деформации коэффициенты диффузии компонентов в изучаемых системах очень малы, тогда как в условиях интенсивных деформаций при МХС наблюдаются явления аномально высокого массопереноса компонентов и достижение фазовых состояний, сильно отличающихся от равновесных, соответствующих фазовым диаграммам. Понимание возможностей метода МХС для формирования неравновесных структур, создание таких структур и исследование водородсорбционных характеристик является одной из актуальных задач материаловедения. Важно изучить влияние экстремальных методов получения материалов на фазовые и структурные превращения в СНВ, влияние приобретённого неравновесного состояния на кинетические и термодинамические параметры взаимодействия синтезированных материалов с водородом в процессе обратимого гидрирования. Актуальной проблемой является защита гидридообразующих материалов от влияния вредных примесей в водороде, в том числе с применением барьерных полимеров, а также формирование объёмных композиционных материалов на основе СНВ, этим вопросам уделено специальное внимание в данной работе.

Направлением, вызывающим интерес исследователей во всем мире, является синтез сложнелегированных

многокомпонентных сплавов, как аморфных, так и кристаллических, в том числе и так называемых «высокоэнтропийных», которые потенциально могут обладать хорошими водородсорбционными свойствами благодаря особенностям их кристаллического строения. Термодинамический анализ возможности образования однофазных многокомпонентных структур является актуальной задачей, решаемой в данной работе.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 24–22–00246.*

## **ВОЗМОЖНОСТИ МЕТАЛЛУРГИИ СПЛАВОВ В АО «ГИРЕДМЕТ»: ОТ МЕТАЛЛОГИДРИДОВ ДО КОНСТРУКЦИОННЫХ СПЕЦСПЛАВОВ ДЛЯ ВОДОРОДНЫХ ЭНЕРГОТЕХНОЛОГИЙ.**

Санин В.В., Мельников С.А., Животворев М. В., Солнцева Е.Б.

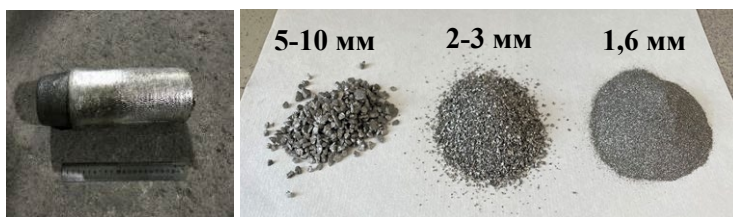
АО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет» имени Н.П. Сажина

Наряду с разработанной технологией водородной обработки возникла необходимость в развитии технологии сплавов-накопителей водорода, которые помимо хранения водорода выполняли бы роль очистителей водорода от вредных примесей (кислорода, азота, паров воды). Технологические режимы изготовления в АО «ВНИИХТ» и АО «Гиредмет» изучены и отработаны технологии выплавки в малотоннажных объемах. Ведется поставка малотоннажных партий основным исследовательским группам, занимающимися вопросами водородной энергетики. Тем не менее, вопросы оптимизации технологического процесса с целью увеличения производительности, использованию шихтовых материалов отечественного производства и снижения себестоимости в производственном процессе сплавов АВ<sub>5</sub> являются актуальными и ведется работа в этом направлении в настоящий момент.

Составы металлогидридных сплавов типа АВ<sub>5</sub> широко изучены с точки зрения водородосорбционных свойств [1–3] и разработаны различные композиции сплавов с элементами микролегирования основы сплава LaNi<sub>5</sub> – церием, алюминием, марганцем и т.д. В данном направлении задачей авторов являлось разработка технологических основ получения данных сплавов и поставка опытно-промышленных малотоннажных партий.

Изготовление металлогидридных сплавов типа АВ<sub>5</sub> осуществлялось следующим образом. Первоначально производилась выплавка сплавов в слитках массой до 30 кг. Большая масса слитка может приводить к ликвационной

неоднородности микролигирующих добавок (Ce, Mn, Al) и как следствие – снижению свойств сплавов или появления эффекта их неоднородности.. Далее производилось механическое измельчение слитка до порошка с фракцией: < 1,6 мм. Сплавы на основе интерметаллидной фазы  $\text{LaNi}_5$  легко подвергаются механическому измельчению. На рис. 1 представлен внешний вид материала на разных стадиях изготовления порошка сплава на основе интерметаллида  $\text{LaNi}_5$ .



*Рис. 1.* Процесс изготовления металлгидридного сплава АВ5: выплавка слитка (а), стадии измельчения в порошок (б)

Выплавка сплавов на основе La и Ni с различными легирующими добавками в количестве более 2000 кг была проведена двумя основными электрометаллургическими методами: вакуумноиндукционной плавкой (ВИП) и вакуумно-дуговой плавкой (ВДП).

Снижение стоимости МГ-материала возможно за счет перехода к менее дорогим сплавам на основе титана и железа – система АВ. Несмотря на то, что исследования интерметаллида на основе TiFe, как материала для хранения водорода продолжают более 50 лет, интенсивность работ в данной области резко увеличивается в последние годы [1, 2]. В первую очередь это обусловлено необходимостью выявления причин значительных расхождений значений водородоемкости данных материалов (от 0,67 до 1,86 % масс. H). Главным недостатком систем АВ-сплавов является чувствительность к примесному составу, отражающимся в свою очередь на водородсорбционных свойствах. Основными вредными примесями является кислород и углерод, содержащиеся либо в исходном сырье, либо появляющиеся в процессе выплавки сплавов. Поэтому вопросы

использования шихтовых материалов и процессы металлургического производства данных сплавов являются актуальными в настоящий момент.

Первая стадия исследования заключалась в разработке оптимального состава футеровочной смеси, стойкого к элементам, содержащимся в сплавах на основе титана и разработка процесса получения тигля в плавильном индукторе *in-situ*, без промышленно применяемой линии получения и спекания тиглей, набивки в индуктор, и.т.д.

Получение плавильного тигля основано на использовании дешевой и доступной в РФ периклазовой массы ( $MgO+MgCO_3$ ). В результате обжига выше  $1000\text{ }^{\circ}C$  магнезит теряет большую часть (92 – 94%) уголекислоты и превращается в химически активную порошкообразную массу — каустическую магнезию. При обжиге на температуре до  $1500 - 1650\text{ }^{\circ}C$  получается обожжённая магнезия со слабой химической активностью и высокой (до  $2800\text{ }^{\circ}C$ ) огнеупорностью.

На рис. 2 представлена схема процесса подготовки плавильного узла *In-situ* за счет набивки массы подготовленной смеси и нагрева графитовой болванкой требуемой геометрии тигля до температур обжига ( $1500 - 1650\text{ }^{\circ}C$ ). Таким образом на внутренней поверхности тигля удастся получить «рабочий слой» (10-20мм). Оставшийся слой не спечённой смеси является защитным барьером в случае растрескивания тигля при выплавке сплава.

На примере сплавов системы FeTi (50/50ат.%) установлены оптимальные технологические режимы получения по разным методикам (ВИП, ВДП, СВС). Изготовлены экспериментальные образцы сплавов, исследован химический состав и установлен характер влияния технологических параметров получения сплавов на содержание кислорода в сплаве, как наиболее вредной примеси для типа АВ.

По направлению внепечного синтеза сплавов (СВС) получены и исследованы сплавы требуемого состава из оксидного сырья и/или дешевого минерала, производимого на территории РФ – ильменит ( $FeO \cdot TiO_2$ ).

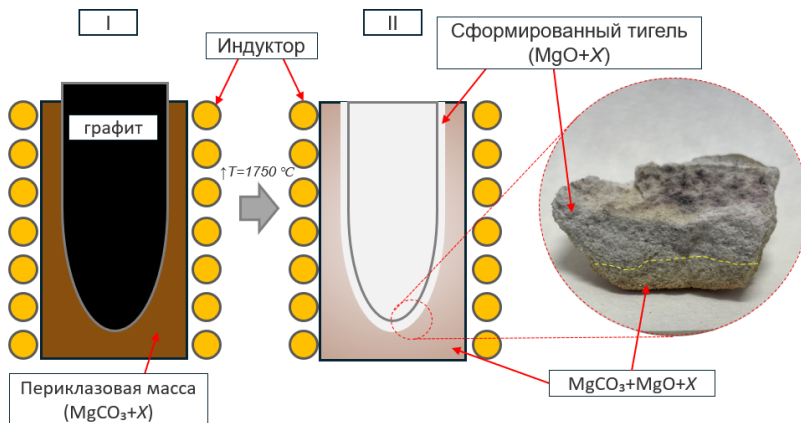


Рис. 2. Схема процесса подготовки плавильного узла с использованием периклазовой массы: (I) – набивка тигля, (II) – формирование тигля на основе  $MgO$

1. Hydrogen storage behaviours of high entropy alloys: A Review / T.R. Somo, M.V. Lototsky, V. Yartys et al. // Journal of Energy Storage. – 2023. – № 73.

2. A review on crucibles for induction melting of titanium alloys / S. Fashu, M. Lototsky, M.W. Davids et al. // Materials and Design. – 2020. – № 186. – P. 108295.

3. Metal hydride hydrogen storage and compression systems for energy storage technologies / B.Tarasov, P. Fursikov, A.Volodin et al. // Engineering, Materials Science, Environmental Science International Journal of Hydrogen Energy. – 2021. – № 4



## **СИСТЕМЫ АККУМУЛЯЦИИ, ХРАНЕНИЯ И ПОЛУЧЕНИЯ ХИМИЧЕСКИ СВЯЗАННОГО ВОДОРОДА**

Богдан В.И.

ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН

Системы аккумуляции, хранения и получения водорода являются важным направлением развития фундаментальных и прикладных аспектов альтернативной энергетики. Представлены результаты исследования композитных систем хранения химически связанного водорода, основанных на гетерогенно-каталитических реакциях гидрирования/дегидрирования ароматических соединений на промотированных нанесенных катализаторах. Рассмотрены физико-химические процессы формирования высокоселективных активных фаз катализаторов гидрирования–дегидрирования. [1].

1. Л.М. Кустов, А.Н. Каленчук, В.И. Богдан. Системы аккумуляции, хранения и выделения водорода. // Успехи химии. 2020. Т. 89, № 9. С. 897-916.

## **КОМПОЗИТЫ ДЛЯ ЭФФЕКТИВНОГО ХРАНЕНИЯ ВОДОРОДА НА ОСНОВЕ ГИДРИДА МАГНИЯ И НАНОРАЗМЕРНЫХ ДОБАВОК**

Кудияров В.Н., Кенжиев А., Эльман Р.Р., Курдюмов Н., Лаптев  
Р.С., Лидер А.М.

Национальный исследовательский Томский политехнический  
университет

Разработка методов хранения водорода является одним из важных направлений в области водородной энергетики. Гидриды металлов и композиты на их основе являются одними из наиболее предпочтительных кандидатов для хранения водорода. Однако, к таким материалам предъявляются серьезные требования по емкости, циклической стабильности, рабочей температуре и давлению, а также скорости сорбции и десорбции водорода.

В этом случае использование гидрида магния оправдано, так как магний является доступным и дешевым элементом. В то же время использование чистого гидрида магния ограничено из-за высоких значений энтальпии процессов сорбции и десорбции водорода.

Эффективной стратегией улучшения свойств гидридов металлов, в том числе гидрида магния, является создание на их основе композитов с наноматериалами. Углеродные наноматериалы, в частности углеродные нанотрубки, металлоорганические каркасные структуры, наноразмерные порошки металлов (никель, хром, алюминий) являются одними из известных и эффективных каталитических добавок. Они недороги, обладают высокой теплопроводностью и действуют как катализаторы реакции сорбции и десорбции водорода. Для выбора наиболее оптимального состава композитов могут применяться методы первопринципных расчетов, молекулярной динамики и искусственного интеллекта.

В данной работе разработаны новые композитные материалы-накопители водорода на основе гидрида магния и однослойных углеродных нанотрубок, металлоорганических

каркасных структур MIL-101 (Cr), наноразмерных порошков никеля, алюминия, никель-хрома. Современными методами выполнена аттестация структуры, фазового состояния, элементного состава и свойств синтезированных композитов. Поведение сорбции и десорбции водорода в композитах исследовано в диапазонах температур и давлений (593–653) К и (0–3) МПа, соответственно. Исследованы основные закономерности фазовых переходов и эволюции дефектной структуры в системе магний-водород для композитов при дегидрировании. На основе полученных результатов установлены механизмы улучшения характеристик процессов сорбции и десорбции водорода композитами.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного задания «Наука» в рамках научного проекта № FSWW-2023-0005.*

# УЧЕТ ПЕРЕМЕННОСТИ СВОЙСТВ МЕТАЛЛОГИДРИДНОЙ ЗАСЫПКИ ПРИ РАСЧЕТАХ ТЕПЛО- И МАССООБМЕНА В СИСТЕМАХ ХРАНЕНИЯ И ОЧИСТКИ ВОДОРОДА

Минко К.Б.<sup>1</sup>, Лотоцкий М.В.<sup>2</sup>, Тарасов Б.П.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ФГБОУ ВО «НИУ «МЭИ»

<sup>2</sup>ФИЦ Проблем химической физики и медицинской химии РАН

Эффективность работы металлогидридных (МГ) систем хранения и очистки водорода напрямую зависит от возможности обеспечения в них требуемых тепловых условий. Основная проблема заключается в том, что сплавы в МГ системах используются в виде мелкодисперсных порошков, имеющих крайне низкое значение эффективной теплопроводности (не более 1-1,5 Вт/(м·К)). Отклонение от оптимальных тепловых условий приводит к резкому ухудшению скорости сорбции водорода. Для повышения характеристик МГ систем требуется снижение суммарного термического сопротивления между засыпкой и охлаждаемой/нагреваемой стенкой реактора. Поэтому исследование различных способов интенсификации процессов тепло- и массопереноса в МГ засыпке является актуальной задачей, от успешного решения которой во многом зависит эффективность вновь создаваемых МГ систем [1]. Использование любых методов интенсификации теплообмена, как правило, приводит к ухудшению массогабаритных характеристик системы. Поэтому выбор оптимального способа интенсификации тепломассопереноса становится сложной многопараметрической задачей. Затраты на её решение могут быть значительно снижены с применением численных методов моделирования. В связи с этим, наряду с экспериментами, необходимо разрабатывать и верифицировать достоверные численные модели тепломассообмена в МГ системах. Эти модели позволят оптимизировать конструкции разрабатываемых систем, исследовать влияние различных параметров на их работу и оценивать эффективность применяемых методов интенсификации тепломассообмена.

В большинстве существующих работ по моделированию МГ систем [2] используется допущение о неизменности объема засыпки в процессе реакции сорбции водорода. В действительности в процессе реакции происходит изменение объема засыпки, что приводит к изменению её пористости, проницаемости и теплопроводности. При этом характеристики засыпки стабилизируются только после нескольких циклов сорбции/десорбции водорода. Пример изменения объема засыпки в процессе зарядки [3] представлен на рис.



*Рис.* Характерное изменение объема МГ засыпки в процессе сорбции водорода. Иллюстрация взята из работы [3]

Работы, учитывающие расширение засыпки, обычно направлены на определение напряжений на стенках реактора [4]. Целью настоящей работы является преодоление указанного пробела. В работе представлен анализ влияния учета зависимости проницаемости и эффективной теплопроводности от доли сплава, насытившегося водородом, на результаты моделирования процессов тепло- и массообмена в МГ системах хранения и очистки водорода.

Изменение проницаемости оценивалось на основе аппроксимации экспериментальных данных из работы [5]. Для оценки изменения эффективной теплопроводности в работе

рассмотрен предельный случай, когда объем засыпки не изменяется. В реальности из-за деформации засыпки и изменения ее объема падение пористости может быть меньшим, и результаты настоящей работы можно воспринимать как предельную оценку.

Результаты расчета показали, что учет изменения проницаемости оказывает заметное влияние на результаты моделирования характеристик МГ систем очистки водорода проточного типа. Связано это с тем, что по мере насыщения засыпки водородом водородосодержащая смесь фильтруется через слой МГ засыпки, насытившейся водородом, что приводит к заметному росту перепада давления и снижению максимально достижимой температуры засыпки, определяемой локальным парциальным давлением водорода, а, значит, к ухудшению интенсивности теплоотвода от засыпки. Для типичных режимов работы систем подобного класса [6] при учете реального изменения проницаемости доля сплава, насытившегося водородом, в момент прорыва водорода через слой МГ снижается на 10–20% по сравнению с идеализированным вариантом бесконечно большой проницаемости.

Выполнена серия расчетов, направленных на оценку влияния переменности эффективной теплопроводности на характеристики типичной МГ системы хранения водорода. На основе проведенных расчетов можно сделать вывод о том, что при проведении расчетов абсорбции с постоянным значением эффективной теплопроводности лучше ориентироваться на значения, соответствующие сплаву, насыщенному водородом, а при моделировании десорбции значение эффективной теплопроводности лучше принимать равным значению теплопроводности ненасыщенного водородом сплава.

*Работа финансировалась Минобрнауки РФ в рамках Мегагранта, соглашение № 075-15-2022-1126 от 01.07.2022 г.*

1. Kukkapalli V. K., Kim S., Thomas S. A. Thermal management techniques in metal hydrides for hydrogen storage applications: a review //Energies. 2023. Т. 16. №. 8. С. 3444.

2. Mohammadshahi S. S., Gray E. M. A., Webb C. J. A review of mathematical modelling of metal-hydride systems for hydrogen storage applications // International Journal of Hydrogen Energy. 2016. Т. 41. №. 5. С. 3470-3484.

3. Matsushita M., Monde M., Mitsutake Y. Experimental formula for estimating porosity in a metal hydride packed bed // International Journal of Hydrogen Energy. 2013. Т. 38. С. 7056-7064.

4. Gillia O. Hydride breathing and its consequence on stresses applied to containers: a review //International Journal of Hydrogen Energy. 2021. Т. 46. №. 72. С. 35594-35640.

5. Mitsutake Y. et al. Measurement of gas permeability for МН-Fe particle mixture column bed //Journal of the Hydrogen Energy Systems Society of Japan. 2012. Т. 37. С. 262-267.

6. Блинов Д. В. и др. Очистка водорода методом продувки через металлогидрид //Вестник Московского энергетического института. Вестник МЭИ. 2012. №. 2. С. 44-49.

## КАТОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ТВЕРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Лысков Н.В.

ФИЦ Проблем химической физики и медицинской химии РАН

Увеличение ресурса и стабильности работы твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) неразрывно связано со снижением области рабочих температур. Однако при эксплуатации ТОТЭ в интервале средних температур 600–800°C электрохимическая активность традиционно используемых катодных материалов на основе манганитов лантана-стронция (LSM) существенно падает. Данная проблема может быть решена за счет внедрения новых катодных материалов, обладающих высокой электрохимической активностью в интервале средних температур, или использования различных методов модификации поверхности катодных материалов электрокаталитически активными добавками.

В рамках представленного доклада рассмотрены особенности реакции восстановления кислорода на катоде ТОТЭ, характеристики основных катодных материалов, а также их достоинства и недостатки. На примере нового перспективного катодного материала на основе купрата празеодима  $\text{Pr}_2\text{CuO}_4$  (PCO) проведен анализ возможности повышения электрохимической активности катодного материала на его основе для адаптации к условиям средних температур. В качестве основных подходов рассмотрены: варьирование морфологии катодного слоя, гетеровалентное допирование и модификация с использованием метода инфльтрационного введения оксидных добавок. Кроме того, приведены данные по измерению электрохимических характеристик ТОТЭ с катодами на основе PCO.

*Работа выполнена при поддержке государственного задания ФИЦ ПХФ и МХ РАН (номер государственной регистрации 124013000692-4).*



## МЕТАЛЛОГИДРИДНАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ БЕЗОПАСНОГО ХРАНЕНИЯ ВОДОРОДА

Блинов Д.В.<sup>1,2</sup>, Дуников Д.О.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Объединенный институт высоких температур РАН

<sup>2</sup> Национальный исследовательский университет "МЭИ"

Использование металлгидридов может стать решением проблемы безопасного, компактного и долговременного хранения водорода. Целью настоящей работы является разработка и создание пилотной установки для безопасного накопления и хранения водорода емкостью не менее 30 норм. м<sup>3</sup> с максимальным рабочим давлением не более 1 МПа, обеспечивающая номинальный расход водорода не менее 3 норм. м<sup>3</sup>/ч.

Исследования в области металлгидридных систем начались с 1950-х годов, в связи с открытием интерметаллидов и началом их практического применения. Существуют две основных реакции образования гидридов металлов, газофазная и электрохимическая, и в настоящее время массово коммерциализированы только электрохимические применения металлгидридов [1]. В то же время, несмотря на некоторое снижение интереса к металлгидридным технологиям относительно периода до 1985 г., интерес к газофазным приложениям в наше время не пропадает, и количество публикаций по теме растет экспоненциально.

Одним из основных препятствий перед широким распространением газофазных металлгидридных систем аккумуляирования водорода является проблема тепломассопереноса. Поглощение водорода происходит с выделением значительного количества тепловой энергии, например, для интерметаллида LaNi<sub>5</sub> теплота реакции равна 30 кДж/моль H<sub>2</sub> (1.3 МДж/норм.м<sup>3</sup>), что составляет 12.5% от низшей теплоты сгорания водорода. При этом металлгидрид обычно находится в устройстве в виде мелкодисперсной засыпки, состоящей из частиц размером порядка 1-10 мкм с низкой эффективной теплопроводностью (порядка 1 Вт/м К). В

результате засыпка перегревается, и реакция останавливается, поскольку с ростом температуры экспоненциально возрастает и равновесное давление, определяемое по уравнению Вант-Гоффа. Более того, равновесное давление также зависит от концентрации водорода  $C_H$  и начинает резко возрастать, после фазового превращения твердого раствора водорода в металлгидрид, что дополнительно замедляет реакцию поглощения водорода.

Задачей конструирования металлгидридной системы является подбор водородопоглощающего материала, его массы и условий охлаждения/нагрева, которые позволяли бы достичь согласия с запланированными характеристиками. По аналогии с электрохимическими устройствами (см. ГОСТ Р МЭК 61436-2004) для металлгидридных аккумуляторов водорода можно дать определение номинальной емкости  $C_n$ , соответствующей количеству водорода (норм.м<sup>3</sup> или кг), которое может отдать аккумулятор при разряде с постоянным расходом до конечного давления при установленной температуре теплоносителя, где  $n$  – продолжительность разряда основного режима (ч), для которого установлена номинальная емкость. Рекомендуемый расход разряда в этом подходе устанавливается как  $Q_t = C_n / n$  ч, разрядные потоки испытаний устанавливаются как кратные величины от  $Q_t$ . Таким образом, для случая разрабатываемой металлгидридной установки устанавливается  $C_{10} = 30$  норм. м<sup>3</sup> и номинальный расход водорода  $0.1 Q_t = 3$  норм. м<sup>3</sup>/ч.

Требование обеспечения постоянства расхода водорода на входе в устройство во всем диапазоне номинальной емкости отражает требование к управляемости системы, гарантируя предсказуемый отклик на изменение управляющих параметров. Также для случая постоянного расхода водорода на входе в реактор можно найти аналитическое решение для температуры металлгидридной засыпки (рис. 1а). Если рассмотреть балансовые соотношения для условий однородных полей

давления и температуры, и неизменных теплофизических свойств, можно получить [2]:

$$T - T_0 = \frac{\Delta H Q_{H_2}}{\alpha A_{HEX}} \frac{\rho_{H_2}^{ST}}{M_{H_2}} \left[ 1 - \exp \left( - \frac{\alpha A_{HEX}}{C_p^{MH} m_{MH} (1 + B)} t \right) \right]$$

здесь  $\alpha$  - коэффициент теплопередачи от засыпки к окружающей среде,  $A_{HEX}$  - площадь теплообменника,  $C_p^{MH}$  - теплоемкость металлгидрида,  $B$  - коэффициент балласта, определяющий отношение термических масс реактора и засыпки.

Общий вид решения уравнения при зарядке реактора представлен на рис. 16. Температура  $T(t)$  внутри реактора возрастает до максимального значения, определяемого балансом выделения теплоты реакции и интенсивности охлаждения. Зарядка реактора с постоянным расходом возможна до тех пор, пока давление не достигнет уровня входного давления  $p(t) = p_0$ , после чего происходит кризис тепломассопереноса [3], реакция затормаживается и становится неуправляемой, поскольку в закритическом режиме расход водорода на входе определяется скоростью остывания реактора, а не входными параметрами.

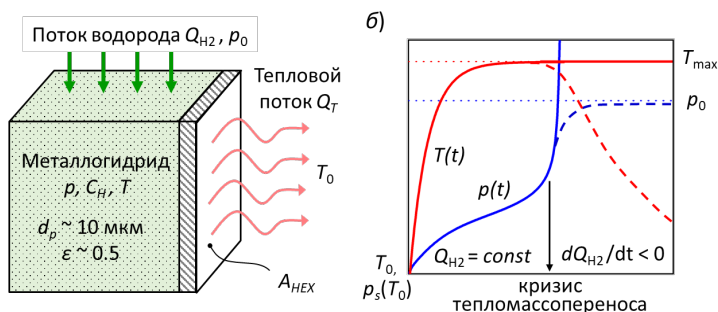


Рис. Схема эволюции температуры и давления при зарядке реактора с постоянным расходом

Решение проблемы интенсификации тепломассопереноса в металлгидридных устройствах является одним из наиболее актуальных направлений исследований [4]. В нашем случае особенности конструкции определялись по результатам математического моделирования, по результатам которого предложено отдать предпочтение трубчатому типу конструкции металлгидридных реакторов на основе металлгидридных патронов, содержащих охлаждаемую жидкостью герметичную камеру. Этот тип конструкции обеспечивает хороший теплообмен за счет увеличенной площади контакта засыпки со стенкой теплообменника.

В ходе исследований изготовлены и исследованы образцы водородоглощающих материалов, выполнен подбор состава, равновесное давление которого соответствует требованиям технического задания к системе аккумулирования водорода.

Выполнено математическое моделирование работы реактора, заполненного выбранным сплавом  $\text{LaNi}_{4.8}\text{Al}_{0.2}$ . Расчетные характеристики реактора превосходят требования ТЗ в том числе и для повышенных температур теплоносителя при зарядке (до  $40^\circ\text{C}$ ) и пониженных (до  $60^\circ\text{C}$ ) при разрядке.

1. M.V. Lototsky, B.P. Tarasov, V.A. Yartys Gas-phase applications of metal hydrides // Journal of Energy Storage. 2023. V. P. 108165.

2. D.O. Dunikov, V.I. Borzenko Heat and mass transfer crisis in a metal hydride accumulator // Journal of Physics: Conference Series. 2020. V. 1683. P. 052018.

3. V. Borzenko, D. Dunikov, S. Malyshenko Crisis phenomena in metal hydride hydrogen storage facilities // High Temperature. 2011. V. 49. P. 249-256.

4. V. Kudiyarov, R. Elman, N. Pushilina, N. Kurdyumov State of the Art in Development of Heat Exchanger Geometry Optimization and Different Storage Bed Designs of a Metal Hydride Reactor // Materials. 2023. V. 16. P. 4891.

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВОДОРОД-СОРБИРУЮЩИХ И ВОДОРОДОСТОЙКИХ МАТЕРИАЛОВ

Фурсиков П.В.

ФИЦ Проблем химической физики и медицинской химии РАН

Разработка новых водород-аккумулирующих материалов с улучшенными водород-сорбционными характеристиками дает возможность успешного решения одной из основных проблем водородной энергетики и водородного материаловедения, связанной с созданием систем компактного и безопасного обратимого хранения водорода [1, 2].

В докладе обсуждаются работы Комплекса лабораторий водородного материаловедения ФИЦ ПХФ и МХ РАН, в которых сочетание экспериментальных исследований и квантово-химических расчетов позволяет проводить целенаправленный поиск таких материалов. Результаты квантово-химических расчетов особенно важны для систем на основе легких металлов, в частности магния, где данное улучшение достигается формированием наноразмерных магниевых структур [3], а экспериментальные исследования взаимодействия водорода с наноразмерными частицами магния сталкиваются с трудностями [4].

Экспериментально исследованы порошковые композиты на основе сплавов магния с Ni, Ti, Al, в которых (1) изменена микроструктура и увеличена протяженность межфазных границ и достигнуто наноструктурированное состояние зерен металлов, (2) присутствуют каталитические добавки (*3d* переходные металлы), (3) введены углеродные добавки, позволяющие стабилизировать наноструктурированное состояние в процессах сорбции и десорбции водорода и улучшить теплоперенос в композитах. Водородсорбционные характеристики материалов исследованы методами рентгенофазового анализа, в том числе проводимого *in situ* с использованием высокотемпературных приставок к дифрактометру, термического анализа, просвечивающей электронной микроскопии, электронной

микродифракции, а также кинетическими измерениями на установке Сивертса. Полученные результаты обсуждены с учетом данных об изменениях микроструктуры, элементного и фазового состава композитов, происходящих в ходе циклов сорбция-десорбция водорода [5, 6].

Объектами квантово-химических расчетов, проводимых в рамках метода функционала плотности (DFT), являлись гомоядерный  $Mg_{18}$  и допированные  $Mg_{17}L$  ( $L = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni$ ) кластеры. Выполнены расчеты поверхности потенциальной энергии элементарного каталитического цикла гидрирования кластеров. Проанализированы тенденции изменения каталитической активности допантов в ряду  $3d$ -металлов. Сделана оценка активационных барьеров и изменений энергии на ключевых стадиях реакций гидрирования, и проведен анализ влияния природы допанта на поведение этих характеристик. Показано, что ряд результатов квантово-химических расчетов согласуется с результатами экспериментальных исследований. Путем сравнения полученных результатов DFT-расчетов и качественных выводов для систем с малым числом атомов Mg и Al с результатами расчетов для семейств более крупных кластеров была подтверждена справедливость распространения DFT-подходов на еще более крупные наноразмерные кластеры с более высоким содержанием допантов [4, 7].

Другая проблема водородного материаловедения связана с так называемым «водородным повреждением» или «водородным охрупчиванием» конструкционных металлов и сплавов в среде водорода (в т. ч. газообразного). Задачу разработки новых конструкционных материалов, устойчивых к воздействию водорода, можно условно рассматривать как «противоположную» описанной выше. До сих пор нет единой теории, которая могла бы объяснить все процессы, лежащие в основе водородного охрупчивания, хотя оно широко изучается в мире, особенно в тех странах, где приняты стратегические планы развития водородной энергетики [8].

В докладе показано, что многолетний опыт работ Комплекса лабораторий ФИЦ ПХФ и МХ РАН, в которых сочетаются экспериментальные исследования и квантово-

химические расчеты, а также результаты недавних работ других исследователей [9], позволяют рассчитывать на применимость такого комплексного подхода и в отношении возможности объяснять механизм взаимодействия водорода с конструкционными металлическими материалами в процессах их водородного охрупчивания.

*В докладе приведены результаты работ, выполненных в рамках Госзадания № 124013000692-4, а также при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (Мегагрант, Соглашение № 075-15-2022-1126).*

1. Tarasov B.P., Lototsky M.V. // High Energy Chem. 2023. V. 57, Suppl. 2. P. S95–S105. DOI: 10.1134/S0018143923080222
2. Lototsky M.V., Tarasov B.P., Yartys V.A. // J. Energy Storage. 2023. V. 72. Article 108165. DOI: 10.1016/j.est.2023.108165
3. Tarasov B.P., Arbuzov A.A., Volodin A.A., Fursikov P.V., Mozhzhuhin S.A., Lototsky M.V., Yartys V.A. // J. Alloys Compd. 2022. V. 896. Article 162881. DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.162881
4. Charkin O.P., Maltsev A.P. // J. Phys. Chem. A. 2021. V. 125. P. 2308–2315. DOI: 10.1021/acs.jpca.1c00211
5. Fursikov P.V., Fokin V.N., Fokina E.E., Arbuzov A.A., Khodos I.I., Lototsky M.V., Tarasov B.P. // High Energy Chemistry. 2023. V. 57, Suppl. 2. P. S50–S55. DOI: 10.1134/S0018143923080106
6. Fokin V.N., Fursikov P.V., Fokina E.E., Tarasov B.P. // High Energy Chemistry. 2023. V. 57, Suppl. 2. P. S44–S49. DOI: 10.1134/S001814392308009X
7. Чаркин О.П. // Журн. неорг. химии. 2023. Т. 68, № 4. С. 499–508. DOI: 10.31857/S0044457X23700186.
8. Zhou C, Ren Y, Yan X, Zheng Y, Liu B. // Energies. 2022. V. 15. Article 9218. DOI: 10.3390/en15239218
9. Fan, X.; Mi, Z.; Yang, L.; Su, H. // Materials. 2023. V. 16. Article 152. DOI: 10.3390/ma16010152

# ИНТЕРМЕТАЛЛИДЫ ДЛЯ ХРАНЕНИЯ ВОДОРОДА И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ЭНЕРГИИ

Володин А.А.

ФИЦ Проблем химической физики и медицинской химии РАН

В докладе обобщены результаты работ по изучению интерметаллических соединений (ИМС) разных типов для обратимой сорбции водорода и в качестве анодных материалов химических источников тока. Рассмотрен фазовый состав, водородсорбционные и электрохимические характеристики интерметаллидов АВ<sub>5</sub>-, АВ<sub>3</sub>- и АВ<sub>2</sub>-типов. Проведена сравнительная оценка и показана перспектива использования данных материалов для хранения водорода и электрохимических приложений.

В настоящее время в качестве рабочих материалов для систем хранения водорода и никель-металлогидридных (Ni-MH) источников тока широко используются различные интерметаллические соединения типа АВ<sub>5</sub>, АВ<sub>3-3.5</sub> и АВ<sub>2</sub> (где А – редкоземельный металл, В – переходный металл) [1]. Соединения АВ<sub>5</sub>-типа имеют высокую каталитическую активность и циклическую стабильность, однако их электрохимическая емкость ограничена (~ 300 мАч/г). ИМС АВ<sub>2</sub>-типа имеют более высокие емкостные характеристики (~ 350 мАч/г), однако данный тип соединений требует длительной активации. АВ<sub>3-3.5</sub> демонстрируют более высокую электрохимическую емкость (350–400 мАч/г) по сравнению с традиционными ИМС АВ<sub>5</sub>-типа, однако их циклическая стабильность сильно сокращается в ходе окисления и коррозии в щелочном электролите (15–20% от начального значения за каждые 100 циклов). С целью повышения водородсорбционной и электрохимической емкостей, а также циклической стабильности интерметаллиды обычно легируют другими металлами (Ce, Nd, Pr, Ti, V, Cr, Mn, Zr, Al, Sn, Zn) или более легкими элементами, например магнием. Магний и его сплавы обладают высокой емкостью по водороду (~ 7.5 масс.% H), но высокие температуры, требуемые для десорбции водорода, и



коррозионная неустойчивость магния в щелочном электролите вызывают трудности в использовании данных сплавов.

В Комплексе лабораторий водородного материаловедения ФИЦ ПХФимХ РАН активно ведутся работы по разработке водород-аккумулирующих материалов для обратимой сорбции водорода и металлгидридных источников тока. Было показано, что интерметаллиды АВ<sub>5</sub>-типа, содержащие La, Ce, Nd, Ni, Co, Mn, Cr и Al, имеют низкое равновесное давление десорбции водорода (~ 0.1 бар при 20°C). Водородная емкость находится в пределах 1.0–1.3 масс.%. Электроды с интерметаллидами легко активируются, а максимальная емкость составляет 300–325 мАч/г [2]. Интерметаллиды (La,Nd,Mg)Ni<sub>3</sub> со структурой PuNi<sub>3</sub> имеют более высокие водородсорбционные и электрохимические характеристики по сравнению с ИМС АВ<sub>5</sub>-типа [3–5]. Гидридные фазы в системе LnNi<sub>3</sub>-H<sub>2</sub> образуются при более низком давлении водорода, чем в системах LnNi<sub>5</sub>-H<sub>2</sub>, и обладают на 23% большей водородоемкостью. Емкость электродов со сплавом La<sub>1.5</sub>Nd<sub>0.5</sub>MgNi<sub>9</sub> составляет 400 мАч/г при плотности тока разряда 100 мА/г, что также на 23% выше, чем у LnNi<sub>5</sub>. После 300 циклов заряда-разряда при 300 мА/г емкость электродов с соединениями (La,Nd,Mg)Ni<sub>3</sub> составила 76% от исходной, что подтверждает хорошую циклическую стабильность. Интерметаллиды АВ<sub>2</sub>-типа со структурой фаз Лавеса демонстрируют высокие эксплуатационные характеристики и циклическую стабильность, что делает их перспективными материалами для электродов металлгидридных источников тока. Проблему длительной активации электродов можно решить введением в состав интерметаллидов различных добавок, например La и Ni. Нами была получена серия интерметаллидов (Ti-Zr)(Ni-Mn-V-Fe)<sub>2±x</sub> с каталитической добавкой (~ 1 мас.%) La [6, 7]. Такие ИМС имеют низкое (~ 1 бар при 20°C) давление плато поглощения и десорбции водорода и малую величину гистерезиса. Емкость по водороду составляет 1.54 масс.%. Электроды на основе исследуемых сплавов быстро активируются и достигают максимальной емкости (370 мАч/г при 100 мА/г) к четвертому циклу заряда-разряда. При увеличении плотности тока разряда в 10 раз (1000 мА/г) емкость электродов составляет 246 мАч/г

(65% от исходной). После 100 циклов заряда-разряда при 300 мА/г ИМС сохраняют более 90% начальной емкости. Исследование транспортных свойств водорода для разных типов интерметаллидов показало, что для всех изучаемых сплавов наблюдался максимум значения коэффициента диффузии водорода при 15–20% степени заряда. В дальнейшем, по мере насыщения, скорость диффузии водорода в сплавах снижается практически на два порядка, что связано с заполнением свободных пустот и, как следствие, затруднением прохождения атомарного водорода вглубь металлической частицы. Например, максимальное значение  $D_H$  для  $\text{La}_{1.5}\text{Nd}_{0.5}\text{MgNi}_9$  достигается уже при степени насыщения 15% и составляет  $2.9 \times 10^{-11}$  см<sup>2</sup>/с, в то время как для  $\text{La}_2\text{MgNi}_9$  это значение равно  $1.3 \times 10^{-11}$  см<sup>2</sup>/с. Различие в  $D_H$  увеличивается по мере увеличения степени заряда. Такое поведение, вероятно, может быть связано с наличием участков примесных фаз в сплаве  $\text{La}_2\text{MgNi}_9$ , которые могут несколько замедлить эффективную диффузию водорода. Максимальное значение коэффициента диффузии водорода для  $\text{La}_{1.9}\text{Mg}_{1.1}\text{Ni}_9$ , как и в случае с  $\text{La}_2\text{MgNi}_9$ , составляет  $1.1 \times 10^{-11}$  см<sup>2</sup>/с, для  $\text{LaNi}_5$   $D_H = 8.7 \times 10^{-12}$  см<sup>2</sup>/с, а самое низкое значение  $D_H$  ( $4.3 \times 10^{-13}$  см<sup>2</sup>/с) было получено для  $\text{Ti}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{La}_{0.03}\text{Ni}_{1.2}\text{Mn}_{0.7}\text{V}_{0.12}\text{Fe}_{0.12}$ .

Также было показано, что Ni-кластеры, нанесенные на поверхность углеродных наноматериалов, катализируют процессы сорбции-десорбции водорода и заряда-разряда электродов [8, 9]. Включение таких структур в состав металлгидридных композитов способствует значительному увеличению скорости сорбции-десорбции водорода, благодаря высокой теплопроводности. Композиты, полученные с использованием металлгидридных и гидроксидных материалов и углеродных наноструктур (УНС), демонстрируют успешную работу в Ni-MH источниках питания. Удельная электропроводность композитов гидроксида никеля и углеродных наноструктур (3–5 масс.%) превышает электропроводность чистого гидроксида более чем на семь порядков и на пять порядков по сравнению с композитом, содержащим графит. Использование композитов углерод-

металлогидрид увеличивает удельную емкость электродов на 10–20 %, особенно при высоких плотностях тока.

*В докладе приведены результаты работ, выполненных в рамках Госзадания (№ 124013000692-4) и при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (Соглашение № 075-15-2022-1126).*

1. Tarasov B.P., Fursikov P.V., Volodin A.A., Bocharnikov M.S., Shimkus Y.Y., Kashin A.M., Yartys V.A., Chidziva S., Pasupathi S., Lototsky M.V. Metal hydride hydrogen storage and compression systems for energy storage technologies // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2021. V. 46. P. 13647–13657.

2. Kazakov A.N., Blinov D.V., Bodikov V.Y., Mitrokhin S.V., Volodin A.A. Hydrogen storage and electrochemical properties of annealed low-Co AB<sub>5</sub> type intermetallic compounds // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2021. V. 46. P. 13622–13631.

3. Volodin A.A., Wan Ch., Denys R.V., Tsirlina G.A., Tarasov B.P., Fichtner M., Ulmer U., Nwakwuo C.C., Yartys V.A. Phase-structural transformations in a metal hydride battery anode La<sub>1.5</sub>Nd<sub>0.5</sub>MgNi<sub>9</sub> alloy and its electrochemical performance // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2016. V. 41. P. 9954–9967.

4. Volodin A.A., Fursikov P.V., Fokina E.E., Tarasov B.P. Correlation between the Parameters of Gas-Phase and Electrochemical Hydrogenation Processes of Intermetallic Compounds // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2020. V. 94, No. 5. P. 1017–1023.

5. Volodin A.A., Lapshin A.N., Yakushin I.O., Tarasov B.P. Advanced Materials for Metal Hydride Power Sources // *High Energy Chemistry*. 2023. V. 57. P. S370–S374.

6. Volodin A.A., Denys R.V., Wijayanti I.D., Tarasov B.P., Antonov V.E., Yartys V.A. Study of hydrogen storage and electrochemical properties of AB<sub>2</sub>-type Ti<sub>0.15</sub>Zr<sub>0.85</sub>La<sub>0.03</sub>Ni<sub>1.2</sub>Mn<sub>0.7</sub>V<sub>0.12</sub>Fe<sub>0.12</sub> alloy // *J. Alloys Compd.* 2019. V. 793. P. 564–575.

7. Wijayanti I.D., Denys R., Suwarno, Volodin A.A., Lototsky M.V., Guzik M.N., Nei J., Young K., Roven H.J., Yartys V. Hydrides of Laves type Ti-Zr alloys with enhanced H storage

capacity as advanced metal hydride battery anodes // J. Alloys Compd. 2020. V. 828. Art. ID 154354.

8. Tarasov B.P., Arbuzov A.A., Volodin A.A., Fursikov P.V., Mozhzhuhin S.A., Lototsky M.V., Yartys V.A. Metal hydride – graphene composites for hydrogen based energy storage // J. Alloys Compd. 2022. V. 896. Art. ID 162881.

9. Tarasov B., Arbuzov A., Mozhzhukhin S., Volodin A., Fursikov P., Davids M.W., Adeniran J., Lototsky M. Metal hydride hydrogen storage (compression) units operating at near-atmospheric pressure of the feed H<sub>2</sub> // Inorganics. 2023. Vol. 11. Art. ID 290.

## МОДИФИЦИРОВАННЫЙ МЕТОД СИВЕРТСА ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ РСТ-ИЗОТЕРМ

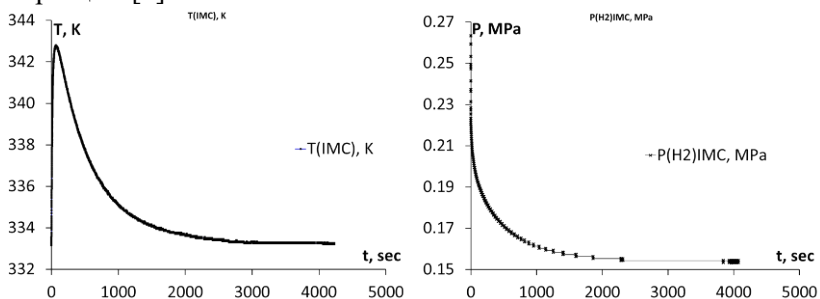
Романов И.А.<sup>1</sup>, Дуников Д.О.<sup>1,2</sup>, Еронин А.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Объединенный институт высоких температур РАН

<sup>2</sup> Национальный исследовательский университет "МЭИ"

Поиск и изучения новых перспективных материалов для водородной энергетики по-прежнему является актуальной задачей. Измерение изотерм абсорбции и десорбции водорода (РСТ-изотерм) являются обязательным для характеристики материалов-поглотителей водорода.

Наиболее распространённым методом измерения РСТ-изотерм является метод Сиверкса благодаря своей простоте, доступности и широкому диапазону применимости [1]. Метод Сиверкса представляет собой волуметрический, или, точнее, манометрический метод, в котором количество абсорбированного водорода определяется за счет измерения падения давления водорода над образцом в системе с фиксированным известным объемом. Измерение десорбции, в свою очередь, связано с определением повышения давления над образцом [2].



*Рис.* Изменение температуры образца и давления водорода в ходе измерения РСТ-изотермы абсорбции водорода.

Метод Сиверкса является квазиравновесным, то есть в ходе измерения РСТ-изотермы температура образца может значительно изменяться, в пределах десятков кельвин. На рис.

представлена зависимость температуры образца и давления водорода в рабочем сосуде в ходе измерения изотермы абсорбции методом Сивертса. Как видно из рисунка, температура образца резко повышается при подаче водорода в рабочий сосуд с образцом, в дальнейшем образец остывает до температуры измерения изотермы, и параллельно с этим падает давление водорода, пока не установится равновесное значение.

Однако процесс абсорбции можно запустить только за счёт снижения температуры в системе без подачи дополнительного водорода. Эта возможность существует, поскольку давление газообразного водорода слабее зависит от температуры, по сравнению с равновесным давлением абсорбции водорода металлгидридами.

Допустим, система металлгидрид-водород находится в равновесии в ходе процесса поглощения водорода при температуре  $T_1$ , концентрации водорода  $C_1$  и равновесном давлении  $P_1(\text{равн})$ . При охлаждении системы от температуры  $T_1$  до температуры  $T_2$  ( $T_2 < T_1$ ) давление газообразного водорода должно снизиться до значения  $P_2$ , при этом равновесное давление абсорбции водорода над металлгидридом при концентрации  $C_1$  и температуре  $T_2$  будет равняться  $P_2(\text{равн})$ . Используя уравнение Вант-Гоффа и уравнение состояния водорода, легко убедиться, что  $P_2(\text{равн}) < P_2$  для подавляющего большинства металлгидридов. Таким образом, между водородом в твердой и газовой фазе возникнет разница химических потенциалов, система выйдет из равновесия, и запустится процесс абсорбции, который закончится новым состоянием равновесия при температуре  $T_2$  с концентрации водорода в твердой фазе  $C^*$  ( $C^* > C_1$ ) и давлении  $P^*(\text{равн})$  ( $P_2(\text{равн}) < P^*(\text{равн}) < P_2$ ). Аналогично для процесса десорбции водорода: повышение температуры в системе будет выводить ее из равновесия и запускать дальнейшую десорбцию.

Таким образом, понижая температуру в системе, возможно переходить с одной изотермы абсорбции на другую, а с помощью повышения температуры можно перемещаться между изотермами десорбции. Переход между изотермами абсорбции и десорбции со сменой направления реакции тоже возможен, однако, необходимо учитывать величину гистерезиса давления,

для получения корректных и воспроизводимых экспериментальных данных.

В классическом варианте измерение производится при постоянной температуре, и движение от одной экспериментальной точки до другой в области плато происходит вдоль оси концентрации. Однако, в соответствии с рассуждениями, приведенными выше, измерения можно проводить и вдоль оси давления „перепрыгивая“ с одной изотермы на другую. Такой метод может быть более рационален при необходимости исследовать в сжатые сроки большое количество образцов, например, в ходе поисковых исследований.

В данной работе представлено описание и результаты использования модифицированной методики для измерения PCT-изотерм интерметаллического соединения (ИМС) АВ<sub>5</sub>-типа состава LaNi<sub>4.8</sub>Al<sub>0.2</sub> при температурах 313, 333 и 353 К в сравнении с измерениями, проведёнными классическим способом.

Сравнение PCT-изотерм, полученных с помощью классической и модифицированной методик, показывает незначительное различие в рассчитанной из экспериментальных данных величине равновесного давления, энтальпии и энтропии абсорбции и десорбции водорода.

*Исследования выполнены при поддержке РФФ: Грант № 22-19-00516.*

1. T.P. Blach, E.M. Gray Sieverts apparatus and methodology for accurate determination of hydrogen uptake by light-atom hosts // Journal of Alloys and Compounds. 2007. V. 446–447. P. 692–697.

2. D.P. Broom The accuracy of hydrogen sorption measurements on potential storage materials // International Journal of Hydrogen Energy. V. 32. P. 4871–4888.

# **DESIGN, DEVELOPMENT AND TESTING OF METAL HYDRIDE BASED DEVICES FOR HYDROGEN STORAGE, PURIFICATION AND COMPRESSION APPLICATIONS**

Muthukumar P.

Indian Institute of Technology Tirupati, India

Considering the global energy scenario and the significant increase in CO<sub>2</sub> concentration in the atmosphere, there is a need to shift towards a hydrogen-based economy to meet future energy demands without harming the environment. The 'Metal Hydride-Hydrogen System (MHHS)' emerges as a suitable alternative to cope with the growing energy demand, offering green and clean energy solutions for both stationary and mobile energy storage applications. The exothermic/endergonic nature of absorption/desorption in MHHS makes it suitable for various heating and cooling applications. The composition of the MH alloy can be easily tailored to achieve the required absorption/desorption conditions for specific applications. Key engineering applications of MHHS include refrigeration, heat pumps, heat transformers, thermal energy storage, hydrogen compression, and hydrogen purification. Despite several advantages such as reversible hydrogen storage, long cycle life, high energy density, and a wide operating temperature range, MHHS requires specific design considerations due to the poor thermal conductivity of MH alloys. The design of the reactor plays a crucial role in the efficient operation of MHHS, as the absorption/desorption kinetics depend significantly on the heat and mass transfer characteristics of the reactor. Therefore, appropriate reactor design is of prime importance and often includes heat transfer enhancement techniques such as embedded cooling tubes and outer cooling jackets.

Prof. Muthukumar's research team at IIT Tirupati has successfully designed and developed several metal hydride-based hydrogen storage systems of various capacities for on-board and stationary applications. For the design of these large-scale reactors, a novel methodology has been proposed and found to be efficient. Additionally, several pre-industrial scale metal hydride-based hydrogen purification systems with capacities ranging from 12,000 to



24,000 lit were fabricated and successfully demonstrated at the National Thermal Power Corporation (NTPC) power station. These systems can purify hydrogen from 20% purity to 99.999% using thermal inputs ranging from 25 to 95°C. Furthermore, MHHS also produces a significant cooling effect during hydrogen discharge due to its endothermic reaction. Recently, his group also developed a large-scale metal hydride-based hydrogen compressor capable of compressing hydrogen from 1 bar to 400 bar using low-grade thermal input ranging from 25 to 90°C. Following parametric studies at the lab level, this system has been installed at NTPC. The group also developed a compression-driven metal hydride-based cooling system for automobile air-conditioning, reporting a coefficient of performance (COP) ranging from 2.5 to 3.2. Several working prototypes metal hydride reactors for thermal upgradation and space heating applications were also built and tested.

This presentation will provide a brief introduction to the importance of hydrogen energy and discuss significant research and development activities related to various metal hydride-based engineering applications.

# **DESIGN, DEVELOPMENT AND EXPERIMENTAL RESEARCH ON INDUSTRIAL SCALE METAL HYDRIDE BASED COMPRESSION AND PURIFICATION SYSTEM**

Parida A.<sup>1</sup>, Kumar A.<sup>2</sup>, Muthukumar P.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Indian Institute of Technology Guwahati, India

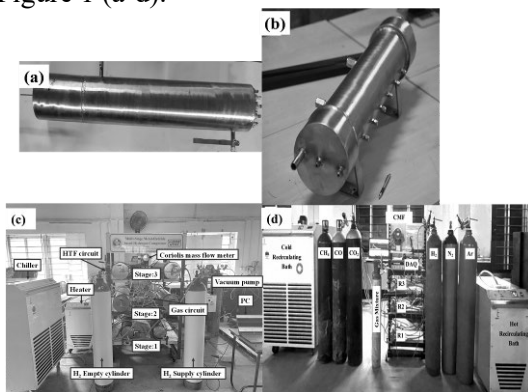
<sup>2</sup>Brunel University London, United Kingdom

<sup>3</sup>Indian Institute of Technology Tirupati, India

Metal hydride-based thermal machines have garnered substantial global attention in recent years due to their numerous advantages, including safe operation, thermal drivability, and high volumetric energy density. These benefits have spurred extensive research into metal hydride systems for hydrogen purification and compression, particularly focusing on their integration with waste heat recovery systems to enhance energy efficiency and sustainability. The present work focuses on the design, development, and testing of an industrial-scale metal hydride-based hydrogen compression and purification system. The metal hydride hydrogen compression system compresses hydrogen in three stages, elevating pressures from 15 to 300 bar within a temperature range of 5-90 °C. Additionally, the purification system operates as a single-stage system in the temperature range of 5-30 °C, designed to purify hydrogen containing 10% impurities. The compression system has a capacity to handle approximately 6200 L of hydrogen, while the purification system can store and purify up to 5800 L of hydrogen. To the best of the authors' knowledge, the scale and capacity of this system, in terms of hydrogen volume, operating temperature and pressure range, and impurity level, make it a unique contribution in the field of hydrogen technologies.

To achieve the system's hydrogen compression goals, the reactors are designed to withstand internal pressures of up to 300 bar at 200°C. High pressures necessitate thicker reactor walls for structural integrity, but this compromises heat transfer, which is critical for optimal performance. Striking a balance between wall thickness for safety and thermo-hydraulic efficiency is essential. Following the methodology in the author's previous work [1], 19

SS316 seamless tubes (33.4 mm external diameter, 4.55 mm wall thickness) were installed in a shell with baffles to enhance heat transfer. Each reactor holds 25 kg of alloy, capable of storing 350 g of hydrogen. Two such reactors operate in tandem per stage in the compressor system. To meet the goal of compressing hydrogen from 10 to 300 bar within a 5-90°C temperature range, three suitable alloys were identified among 150 alloys using a reduced-order model [2]. The selected alloys are  $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Ni}_5$  (stage 1),  $\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Ni}_4\text{Fe}$  (stage 2), and  $\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{CrMn}_{0.3}\text{Fe}_{0.6}\text{Ni}_{0.1}$  (stage 3). Purification systems usually operate at low pressures near ambient. However, for hydrogen systems, a design pressure of 100 bar at 100°C was established to meet safety standards. At these conditions, an embedded cooling tube (ECT)-based metal hydride reactor configuration was adopted. The reactor design, including optimal bed thickness and the number of ECTs, was determined using Raju et al. [3] methodology. The reactor houses 99 ECTs, accommodating 40 kg of  $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$  alloy, which was selected for this study. The developed reactors photograph and the developed systems are depicted in Figure 1 (a-d).



*Fig. 1.* Schematic of industrial scale (a) MHH (b) purification reactor (c) multistage MHH and (d) purification system

## Hydrogen Compression

Fig. 2 (a) shows the temperature variation during the 3-stage hydrogen compression cycle. Hydrogen was absorbed from a 15-bar source at 10 °C by stage 1 reactor, with the bed temperature rising to

49°C due to the exothermic heat generated. Subsequently, stage 1 reactor was heated to 80°C, before transferring hydrogen to stage 2, maintained at 10°C. The bed temperature was observed to decrease in the desorbing reactor (stage 1) and increase in the absorbing reactor (stage 2), reflecting the direction of hydrogen flow. Similarly, stage 2 reactors were heated to 90°C, and hydrogen was transferred to stage 3, maintained at 5°C. The temperature variation in both beds followed the hydrogen flow between them. Once absorbed, stage 3 reactors were heated to 92°C to compress the hydrogen to 300 bar. Fig. 2 (b) shows the hydrogen pressure variation during compression. Stage 1 absorbed hydrogen at 15 bar, reaching 15.6 bar in 44.6 min. After heating to 80°C, the pressure increased to 70.3 bar prior to transferring to stage 2. Stage 2 absorbed hydrogen, reaching 20.5 bar, before being heated to 90°C to achieve 97.3 bar. The final transfer to stage 3 at 5°C resulted in 84.6 bar, and heating to 92 °C compressed the hydrogen to 300 bar within 186 minutes.

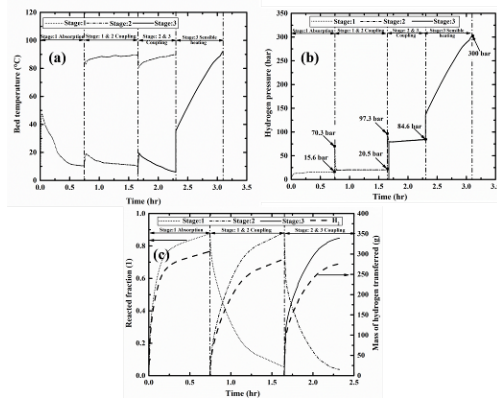


Fig. 1. Variation of (a) bed temperature (b) hydrogen pressure and (c) hydrogen transfer rate of MHHC

Fig. 2 (c) depicts rate of hydrogen transport during the multi-stage compression. The highest hydrogen transfer rate occurred during stage 1, where 307 g (1.23 wt%) was absorbed in 44.6 minutes, with a peak rate of 23.1 g/min. During the transfer to stage 2, 288 g (1.15 wt%) was moved in 54.3 minutes, at an average rate of 5.29 g/min, due to the reducing pressure difference. In stage 3, 275.5

g (1.10 wt%) transferred in 40.2 minutes at 6.85 g/min, aided by superior reaction kinetics.

### Hydrogen Purification

The purification study was conducted using a hydrogen-carbon dioxide gas mixture, by varying impurity level from 10% to 80% by weight (depicted in Fig. 3), following a distinct methodology from the compression process. The steps were as follows:

1. Absorption of the impure gas mixture at 20 bar and 30 °C.
2. Flushing of unabsorbed gas, primarily CO<sub>2</sub>, at 20-25 °C.
3. Obtaining pure hydrogen during desorption at 80 – 90 °C.

The study revealed that the system could purify gas mixtures with up to 20% CO<sub>2</sub>, achieving 99.7-99.99 % hydrogen purity in single pass.

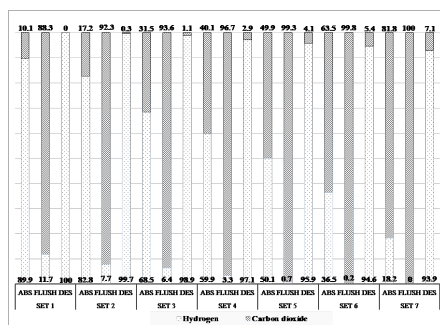


Fig. 3. TCD gas analysis for MHHPS during absorption, desorption and flushing with various gas compositions

1. Parida A, Muthukumar P. Reactor design and numerical study on metal hydride based finned reactor configurations for hydrogen compression application. *IJHE* 2023;48:37930–43.

2. Parida A, Sunku Prasad J, Muthukumar P, Dalal A. A dynamic model for predicting the absorption and desorption behaviors of metal hydride systems and its implementation for screening of alloys for metal hydride hydrogen compressor. *IJHE* 2024;51:454–72.

3. Raju NN, Muthukumar P, Selvan PV, Malleswararao K. Design methodology and thermal modelling of industrial scale reactor for solid state hydrogen storage. *IJHE* 2019;44:20278–92.

# PROTON EXCHANGE MEMBRANE FUEL CELLS IN MARINE APPLICATIONS

Tolj I., Radica G.

Faculty of electrical engineering, mechanical engineering and naval architecture, University of Split, Croatia

Ongoing research into advanced ship energy systems aims to reduce harmful emissions from maritime transportation. Among the most promising solutions is hydrogen technology utilizing Proton Exchange Membrane (PEM) fuel cells, which have already demonstrated success in automotive applications. To explore this potential for marine use, a hybrid propulsion system combining PEM fuel cells and batteries was developed specifically for ferries to replace conventional diesel propulsion systems. The model was validated using real-world energy consumption data collected during operational tests along an established ferry route. Following this validation, a comprehensive balance-of-plant analysis was performed and optimized to meet the unique energy demands of the ferry's navigation route. The PEM-battery hybrid system proved to be a viable alternative to traditional systems, with a comparative assessment showing a daily reduction of 4 886 kg of CO<sub>2</sub> emissions during ferry operations. Additionally, the study offers in-depth insights into the operational behavior and characteristics of PEM fuel cell stacks, further highlighting their suitability for marine applications.

In recent years, the development of hybrid energy systems has gained momentum in response to global climate change and the need to reduce reliance on fossil fuels. Key to this progress is the advancement of energy storage technologies such as batteries, supercapacitors, and hydrogen energy systems, which enable more efficient energy management [1]. As the International Maritime Organization (IMO) enforces increasingly stringent regulations on emissions like NO<sub>x</sub>, CO<sub>2</sub>, and SO<sub>x</sub>, the adoption of innovative technologies such as hydrogen fuel cells has become a priority. Hydrogen fuel cells provide emission-free operation, addressing critical concerns about NO<sub>x</sub>, sulfur oxides (SO<sub>x</sub>), and particulate

matter (PM) emissions [2]. Proton Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFCs), which generate electricity by converting hydrogen-based fuel, offer a promising cleaner alternative to fossil fuel engines in propulsion systems [3]. Advances in marine hybrid propulsion highlight the growing importance of electric and hybrid-electric systems in curbing CO<sub>2</sub> emissions within the maritime industry. These systems not only meet international regulatory requirements but also offer enhanced operational flexibility, reliability, lower operating costs, and advanced automation capabilities [4]. Despite their potential, PEM fuel cells face challenges in marine applications, including limitations in power capacity, high costs, and concerns over lifespan [5]. To address these issues, an optimal hybrid system model was developed, integrating a PEMFC stack with a battery pack designed for a specific vessel. This model allows for the assessment of hybrid system efficiency and provides a benchmark for comparing it against traditional diesel-powered systems [6].

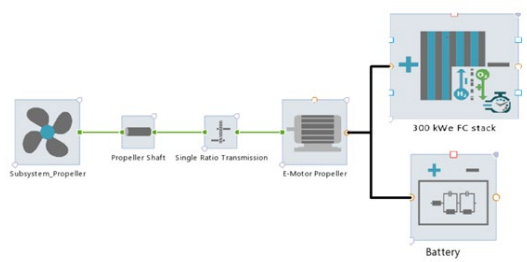
The hybrid marine energy system consists of a Proton Exchange Membrane (PEM) fuel cell system, including a hydrogen fuel tank, and a battery pack. This configuration is designed to provide a reliable and sustainable energy supply that meets the load demands of a passenger ship's electric propulsion system. For example, a 20-meter-long passenger vessel requires approximately 600 kW of power to cruise at a speed of 12 knots.

The PEM fuel cell system includes a high-efficiency cathode-side compressor, capable of delivering a mass flow rate of up to 0.3 kg/s. On the anode side, the hydrogen storage system is optimized through a detailed balance-of-plant (BoP) analysis. This analysis considers the combined capacity of both the hydrogen tank and the battery system to meet the ship's daily energy consumption profile, ensuring optimal energy efficiency and minimal environmental impact. The sizing of the hydrogen tank is a critical factor, designed to store sufficient fuel to meet the ship's operational needs without excess weight or volume that could compromise performance. To model and simulate the performance of this hybrid PEMFC-battery system, the AVL Cruise M tool was employed, *Figure*. This comprehensive simulation software integrates the PEMFC stack and battery pack into a single model that reflects real-world operating conditions for marine vessels. In addition to the energy system, the

ship's model incorporates key parameters such as displacement, thrust force, hydrodynamic resistance, external forces, and velocity profiles. The ship's resistance force, which accounts for water drag and other environmental factors, was validated using experimental methods to ensure accuracy in the simulation results.

The hybrid system's flexibility allows it to adapt to varying power demands during different phases of the voyage, such as acceleration, deceleration, and steady cruising. During periods of low power demand, the battery can handle the load, reducing hydrogen consumption. Conversely, during high-demand situations, such as maneuvering or high-speed cruising, the PEMFC system and battery work in tandem to deliver the required power. This dynamic energy management not only enhances operational efficiency but also extends the longevity of both the fuel cell and the battery system.

The integration of a PEMFC-battery hybrid system presents a significant leap forward in sustainable maritime propulsion, offering substantial reductions in greenhouse gas emissions and fuel consumption compared to conventional diesel engines. The use of hydrogen as a fuel source ensures zero-emission operation, particularly in terms of CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, and SO<sub>x</sub>, making it a critical technology in the push for greener marine transport. Furthermore, the modular design of the system provides scalability, allowing it to be tailored for a wide range of vessels beyond passenger ships, including ferries, cargo ships, and other commercial vessels.



*Fig.* Key Components of the Developed Numerical Model in AVL CRUISE M

The propeller speed demand was based on a load profile simulating an average 13 nautical mile route. During realistic voyage



simulations, the propulsion electromotor achieved its full output of 600 kW through a combination of a PEM fuel cell (324 kW) and a battery (366 kW), with the PEM fuel cell operating at 61% efficiency.

A hybrid PEM fuel cell-battery energy system was developed to retrofit the conventional diesel propulsion system on a passenger ship. By optimizing the Balance of Plant (BoP), parameters like PEMFC power, battery capacity, State of Charge (SOC), and hydrogen tank capacity were fine-tuned to meet typical daily energy demands. The system features a 300 kW PEM fuel cell and a 424 kWh battery, ensuring efficient energy supply for daily trips. To achieve a speed of 12 knots and a thrust of 156 Nm, approximately 285 kg of hydrogen is needed, compared to 1524 kg of diesel in traditional systems, resulting in a reduction of 4886 kg of CO<sub>2</sub> emissions. Future developments will focus on optimizing the BoP for enhanced efficiency in real-world conditions.

1. B. S. Thanikanti, K. R. Vasudevan. A Comprehensive Review of Hybrid Energy Storage Systems, Converter Topologies and Control Strategies and Future Prospects. 2020 PP(99):1-1.

2. Fourth Greenhouse Gas Study 2020 <https://www.imo.org/en/ourwork/Environment/Pages/Fourth-IMO-Greenhouse-Gas-Study-2020.aspx>, (accessed on 21.09.2024).

3. T. Vidović, I. Tolj, G. Radica and N.B. Čoko. Proton-exchange membrane fuel cell balance of plant and performance simulation for vehicle applications // Energies. 2022. V. 15. P. 8110.

4. D. Park, F. Perabo, M. Choi, E. Skjong, M. Zadeh, "An Optimal Energy Management System for Marine Hybrid Power Systems," 2021 IEEE 22nd Workshop on Control and Modelling of Power Electronics (COMPEL), 2021, P. 1-8.

5. H. Xing, C. Stuart, S. Spence, H. Chen. Fuel cell power systems for maritime applications: Progress and perspectives. // Sustainability. 2021. V. 13. P. 1213.

6. J. Penga, T. Vidović, G. Radica, Ž. Penga. Analysis of Hybrid Ship Machinery System with Proton Exchange Membrane Fuel Cells and Battery Pack. // Applied Sciences. 2024. V. 14, No. 7. P. 2878.

# **HYDROGEN SORPTION PERFORMANCES OF LOW-MEDIUM- AND HIGH-ENTROPY ALLOYS: MODELLING AND EXPERIMENT**

Dauids M.W.<sup>1</sup>, Somo T.R.<sup>1</sup>, Lototskyy M.V.<sup>1,2</sup>, Nyamsi S.N.<sup>1</sup>,  
Tarasov B.P.<sup>2</sup>, Pasupathi S.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> University of the Western Cape, HySA Systems Centre of  
Competence, South Africa

<sup>2</sup> Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and  
Medicinal Chemistry RAS

The discovery of high entropy alloys (HEAs) has significantly influenced the structural properties and hydrogen storage capabilities of hydride-forming alloys. This study employed linear regression modelling to analyze hydrogen storage properties of low-, medium- and high-entropy alloys with BCC, C14- and C15-AB<sub>2</sub> and AB<sub>5</sub> structures found in the literature (>350 entries in total) and to make predictions based on the model further validated by additional reference data and results of own experiments. It was found that the applied model gives a good qualitative correspondence with the reference data on hydrogen sorption capacity and thermodynamics of hydrogen interaction with the alloys but has a limiting predicting capacity allowing only rough quantitative estimations. It was also concluded that the unit cell volume, valence electron concentration, and, to a lesser extent, electronegativity mismatch, exhibit strong effects on the hydrogen sorption properties of the studied alloys while the influence of other factors including the mixing entropy is much less pronounced.

The discovery of high entropy alloys in the early 20th century stimulated a huge interest in structural impacts of mixing entropy in hydride-forming alloys [1–3]. The structural properties that are commonly affected by entropy change in alloy materials includes electronegativity mismatch, atomic size mismatch, VEC, lattice structure, and mixing enthalpy. Consequently, hydrogen storage thermodynamics and kinetics are then affected. For instance, mixing entropy can enhance the solubility of hydrogen in alloys. The disorder introduced by mixing different elements increases the

available interstitial sites for hydrogen atoms, facilitating their diffusion and storage within the alloy lattice. This increased solubility can result in higher hydrogen storage capacities for alloys with high mixing entropy [4]. Moreover, mixing entropy can influence the kinetics of hydrogen absorption and desorption. The increased disorder or randomness when mixing entropy is increased can lead to improved diffusion rates of hydrogen within the lattice, enabling faster absorption and desorption kinetics [5]. This enhanced kinetics can result in more efficient and rapid hydrogen storage and release processes. The mixing entropy can further contribute to the thermodynamic stability of the alloy-hydrogen system by reducing the enthalpic driving force for phase separation or segregation of the alloying elements [6-7], which could otherwise hinder hydrogen storage. This enhanced thermodynamic stability allows for more stable and reversible hydrogen storage behaviors in alloys with high mixing entropy. Lastly and most importantly, mixing entropy provides greater flexibility in alloy design for hydrogen storage. With high mixing entropy, multiple elements can be combined in equimolar or near-equimolar proportions, allowing for a wide compositional space to optimize hydrogen storage properties. This flexibility enables the exploration of diverse alloy systems, tailoring their compositions to achieve desired properties, such as high hydrogen storage capacity, improved kinetics, and good cycling stability.

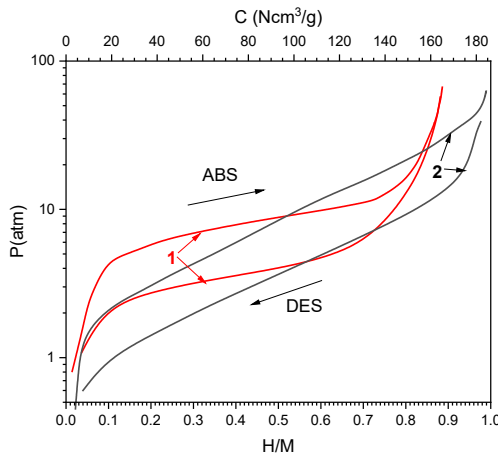
Due to complexity of the high entropy alloys, much attention has been paid to computational simulation studies based on DFT calculations as well as machine learning to theoretically establish better understanding of the design and applications related to these materials. While the DFT simulations are characterized by time-consuming cycles, low efficiency and high costs, the machine learning methods provide effective data processing and strong prediction performance coupled with high accuracy, low computational cost facilitated by open access software and short processing periods, and thus been widely used in materials science [8–9].

In this study, the simplest machine learning algorithm, linear regression analysis, was applied to predict storage capacity and thermodynamic properties of multicomponent or multi-principal

element alloys, including the standard Gibbs free energy ( $\Delta G^o_H$ ) and temperature ( $T_H$ ) at equilibrium  $H_2$  pressure equal to 1 atm = 0.101325 MPa, or at  $\Delta G^o_H = 0$ . The used reference data were published between 2006 and 2023. The model relates the hydrogen storage properties to a set of the composition-derived key properties (input parameters) and the above-mentioned hydrogen storage characteristics (response values). This model aims to predict hydrogen storage properties of the alloys using a combination of the input parameters and subsequently provides better pathways for the experimental studies.

The modelling results were found to be in a satisfactory correspondence with their experimental verification.

Figure 1 below presents hydrogen absorption and desorption isotherms at the room temperature for the high-entropy  $AB_2$ -type hydrogen storage alloy of equiatomic composition TiZrMnFeCrNi. Two samples of this alloy were studied: the first (curves 1) was prepared by HySA Systems in a laboratory arc melter as 20 g ingot followed by annealing; the second (curves 2) – by FRC PCPMC RAS, in a semi-industrial-scale arc melter (curves 2; 1.5 kg ingot).



*Fig. 1.* Hydrogen absorption (ABS) and desorption (DES) isotherms at  $T=25^\circ\text{C}$  for the high-entropy  $AB_2$ -type alloy TiZrMnFeCrNi prepared in laboratory (1) and semi-industrial (2) conditions.

Both samples exhibited good hydrogen sorption performances, with hydrogen storage capacity between 160 and 180 Ncm<sup>3</sup>/g and hydrogen equilibrium pressures in the plateau midpoint between 3 (H<sub>2</sub> desorption) and 8 (H<sub>2</sub> absorption) bar that is in a good correspondence with the modelling results. The upscaled sample (curves 2) exhibits increased plateau slope and higher hydrogen storage capacity at the same hysteresis as the laboratory one (curves 1). The observed effect has its origin in the inhomogeneities of the upscaled alloy sample.

*This study was supported by the South African Department of Science and Innovation (DSI), within HySA Program, Key Project KP6-01 and the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (Megagrant, Agreement number 075-15-2022-1126).*

1. Andrade G., Zepon G., Edalati K., Mohammadi A., Ma Z., Li H.W., Floriano R., Crystal structure and hydrogen storage properties of AB-type TiZrNbCrFeNi high-entropy alloy. // Int J Hydrogen Energy. 2023. V. 48. P. 13555–13565.

2. Luo L., Chen L., Li L., Liu S., Li Y., Li C., Li L., Cui J., Li Y., High-entropy alloys for solid hydrogen storage: a review. // Int J Hydrogen Energy (2023). <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.07.146>.

3. Wang L., Zhang L., Lu X., Wu F., Sun X., Zhao H., Li Q., Surprising cocktail effect in high entropy alloys on catalyzing magnesium hydride for solid-state hydrogen storage. // Chemical Engineering Journal 465 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.142766>

4. Martinez-Garcia A., Estrada-Guel I., Reguera E., Amaro-Hernandez R., González S, Garay-Reyes C.G., Martínez-Sánchez R., Design and mechanosynthesis of Low-Weight High-Entropy Alloys with hydrogen storage potential properties. // Int J Hydrogen Energy (2023). <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.07.341>.

5. Shahi R.R., Gupta A.K., Kumari P., Perspectives of high entropy alloys as hydrogen storage materials // Int J Hydrogen Energy. 2023. V. 48. P. 21412–21428.

6. Calvo F., Interplay between size, shape, and surface segregation in high-entropy nanoalloys. // Physical Chemistry Chemical Physics. 2023. <https://doi.org/10.1039/d3cp01869e>

7. Calvo-Dahlborg M., Dahlborg U., Cornide J., Mehraban S., Leong Z., Hansen T.C., Wunderlich R.K., Goodall R., Lavery N.P., Brown S.J.R, Structural investigation of the stability in temperature of some high entropy / multi major components alloys as a function of their electronic structure. // J Alloys Compd. 2020. V. 837. P. 155496.

8. Rahnama A., Zepon G., Sridhar S., Machine learning based prediction of metal hydrides for hydrogen storage, part I: Prediction of hydrogen weight percent. // Int. J. Hydrogen Energy. 2019. V. 44. P. 7337.

9. Suwarno S., Dicky G., Suyuthi A. et al. Machine learning analysis of alloying element effects on hydrogen storage properties of AB<sub>2</sub> metal hydrides. // Int. J. Hydrogen Energy. 2022. V. 47. P. 11938.

## **МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ СОЗДАНИЯ СРЕДНТЕМПЕРАТУРНЫХ ТВЕРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ**

Ананьев М.В., Еремин В.А., Дыбов В.А., Ахмадеев А.Р.,  
Стрелков С.А., Прохоров А.Д., Боровитин Д.С., Сафронов Г.С.,  
Маркин А.А., Бочканов Ф.Ю., Стариков А.Б.

АО «Гиредмет»

В АО «Гиредмет» с 2022 года ведется разработка полностью отечественной технологии создания энергетических установок на основе среднетемпературных твердооксидных топливных элементов (СТ-ТОТЭ) с кислородно-ионным двухслойным электролитом на основе галлата лантана и диоксида церия. Среди современных среднетемпературных топливных элементов на данный момент в мире параллельно развиваются две технологии: на кислородно-ионных электролитах (SOFC – solid oxide fuel cells) и протонных электролитах (PCFC – protonic ceramic fuel cells). В обзоре Zhang с соавт. [1] показано, что в области температур 550–700°C максимальная удельная мощность, снимаемая с единичного топливного элемента, на кислородно-ионном электролите выше, чем на протонных электролитах, этим обусловлен выбор электролитов с кислородно-ионной проводимостью.

В 2023 разработаны технологии синтеза функциональных материалов для изготовления сборочной единицы из твердооксидного топливного элемента: кислородно-ионный электролит на основе галлата лантана, материал для буферного слоя на основе стабилизированного диоксида церия, катодные и анодные композиционные материалы для функциональных слоев, материал для воздушного коллекторного слоя. Для синтеза электролита на основе галлата лантана использовали твердофазную технологию. Для синтеза материалов на основе диоксида церия использовали метод обратного осаждения. Для материала коллекторного слоя воздушного электрода обработали технологию цитрат-нитратного метода синтеза.

Технология получения материалов для функциональных слоев воздушного и топливного электродов основана на двухстадийном синтезе, включающем в себя стадию спрей-пиролиза и окислительного обжига. В результате получают наноразмерные композитные частицы сферической формы на основе кобальтитов РЗЭ и цериевого электролита для воздушного электрода и оксида никеля с фазой на основе диоксида церия для топливного электрода. Химический состав перечисленных материалов подобран по химической и термомеханической совместимости.

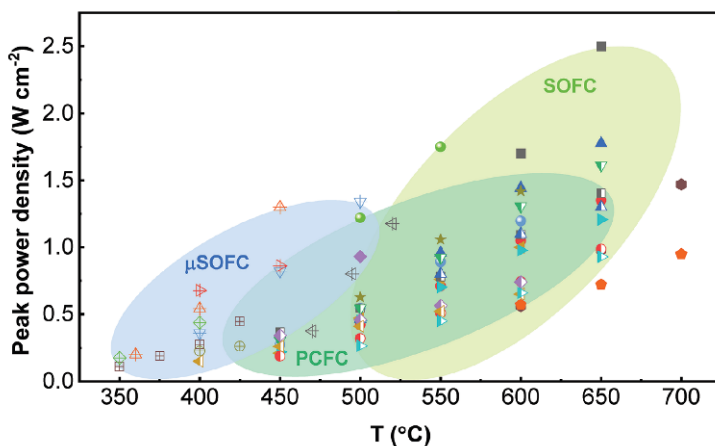


Рис. 1. Сравнение максимальной плотности мощности единичного элемента для различных технологий СТ-ТОТЭ, цит. по [1]

Электропроводность полученных материалов и электродов в составе симметричных ячеек изучали методом спектроскопии электрохимического импеданса. Ионная проводимость электролита сопоставима по величине с мировыми аналогами. Поляризационное сопротивление катода и анода, сформированных методом трафаретной печати, при температуре 700°C в атмосфере воздуха и влажного водорода, соответственно, не превышает 0,1 Ом·см<sup>2</sup>.

В основе разрабатываемой технологии лежит единичный элемент планарного типа на несущей металлической основе с



прошитыми лазером газовыми каналами со стороны топливного электрода. Для формирования сборочной единицы разработаны экспериментальные сплавы для несущих основ единичных СТ-ТОТЭ и интерконнектов. Состав разработанных сплавов оптимизирован с целью обеспечить долговечность функционального катодного слоя в контакте с интерконнектом [2].

Испытания электродных материалов в составе симметричных ячеек показали высокую электрохимическую активность сформированных электродов. Проведены электрохимические испытания разработанных электродов в режиме топливного элемента. Отработана технология создания несущих основ для единичных СТ-ТОТЭ. Оптимизация геометрии слоев единичных элементов, параметров микроструктуры и геометрии газовых каналов несущей основы и сборочной единицы проводится на основе моделирования с использованием методов машинного обучения.

Разработаны эскизные проекты сборочной единицы СТ-ТОТЭ и испытательных стендов для получения характеристик функциональных материалов и электрохимических ячеек. Разработан эскизный проект батареи СТ-ТОТЭ номинальной мощностью 1,5 кВт. Модули мощностью 1,5 кВт являются сборочными единицами для энергоустановок 10 кВт. Рабочий диапазон температур 600–750°C; топливо: водород, природный газ, синтез-газ; электрический КПД более 40%.

Ведется системная работа по стандартизации разработок в области ТОТЭ. Так 01.06.2024 введен в действие первый национальный стандарт по твердооксидным топливным элементам: ГОСТ Р МЭК 62282-7-2-2024 «Технологии топливных элементов. Часть 7-2. Методы тестирования – Тестирование производительности единичных элементов и батарей твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ)». Стандарт устанавливает методы тестирования производительности и испытаний для проверки характеристик сборочной единицы из топливного элемента или батареи ТОТЭ, включая подготовку и процедуру тестирования в условиях циклирования и длительных испытаний, к таковым, например, относится метод электрического импеданса переменному току,

метод прерывания тока и другие электрохимические методы оценки производительности топливного элемента. Ведется работа над стандартами 62282-8-101 и 62282-8-201 для твердооксидных электрохимических устройств, работающих в реверсивном режиме.

Системный подход позволяет заметными темпами двигаться в сторону создания запланированной разработки.

Коллектив разработчиков АО «Гиредмет» выражает благодарность партнерам проекта: АО «ОДК» (руководитель направления А.П. Падучев), лаборатория ионики твердого тела ИХТТ УрО РАН (заведующий лабораторией А.Ю. Сунцов), ЦНИИчермет им. И.П. Бардина (директор НЦПССМ В.В. Соснин), кафедра информационных компьютерных технологий РХТУ им. Д.И. Менделеева (заведующая кафедрой Э.М. Кольцова).

*Работа выполнена при финансовой поддержке субсидии Минпромторга РФ №1649 и проектов ЕОТП-ВЭ-493 и ЕОТП-ВЭ-665.*

1. J. Zhang, S. Ricote, P.V. Hendriksen, Y. Chen, Advanced Materials for Thin-Film Solid Oxide Fuel Cells: Recent Progress and Challenges in Boosting the Device Performance at Low Temperatures, Advanced Functional Materials, 32(22) 2111205 (2022)

2. V.A. Eremin, M.V. Ananyev, A.A. Solodyankin, A.A. Markin, Degradation of iron-nickel alloy interconnects in contact with lanthanum nickelates based double-layer electrodes during long-term tests, Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering, e3091, 1-11 (2024)

3. А.Д. Прохоров, М.В. Ананьев, Е.И. Хунузиди, Стандартизация испытаний производительности твердооксидных топливных элементов, Стандарты и качество, 6(1044) (2024)

4. А.Д. Прохоров, Е.И. Хунузиди, М.В. Ананьев, А.С. Лядов, Национальная и международная стандартизация технологий топливных элементов, Стандарты и качество 10, 23–27 (2024).

## **УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ**

## ВОДОРОД-АККУМУЛИРУЮЩИЕ МЕТАЛЛ-ГРАФЕНОВЫЕ КОМПОЗИТЫ

Арбузов А.А.

ФИЦ Проблем химической физики и медицинской химии РАН

В докладе обобщены результаты работ по разработке новых функциональных композитов металлов, интерметаллидов и их гидридов с графеновыми структурами и по созданию на их основе водород-аккумулирующих и водород-генерирующих материалов.

Разработаны оригинальные способы получения металл-графеновых катализаторов гидрирования, заключающиеся в одновременном восстановлении оксида графита и ионов металла (Pd, Pt, Ni) [1, 2]. Разработанные катализаторы представляют собой частицы металла размером 2–10 нм, равномерно нанесенные на графеноподобный материал (ГПМ). Ni-содержащий углерод-графеновый катализатор получен одновременным восстановлением оксида графита и никеля(II) с последующим выращиванием углеродных нановолокон в потоке смеси  $\text{Ar:H}_2\text{:C}_2\text{H}_4$  при температуре 700°C. Запатентованные водород-аккумулирующие композиты приготовлены механохимическим способом обработкой смеси магния и металл-графеновых катализаторов в планетарно-шаровой мельнице в водородной среде. Установлено, что наличие металл-графеновых катализаторов увеличивает скорость гидрирования магния в несколько раз и повышает стабильность водород-аккумулирующих характеристик. Таким образом, композиты, состоящие из 95–90%  $\text{MgH}_2$  и 5–10% М/ГПМ, содержат 7–6.5 мас.% обратимого водорода и перспективны для создания аккумуляторов водорода многократного действия [3, 4]. Металл-графеновые материалы выполняют как минимум 3 функции: 1 – являются катализаторами гидрирования, обеспечивая диссоциацию молекул водорода, 2 – увеличивают теплопроводность композиционного материала, 3 – препятствуют спеканию высокодисперсного Mg при высокотемпературном разложении  $\text{MgH}_2$  [5].

Полученные композиты  $MgH_2$  с ГПМ и Ni/ГПМ были исследованы в качестве водород-генерирующих материалов. Добавка ГПМ и Ni/ГПМ приводит к увеличению скорости дегидрирования в 1.5–2 раза, а выход водорода при взаимодействии композитов с водным раствором лимонной кислоты составляет 98%. Увеличение скорости реакции и выхода водорода при добавке ГПМ и Ni/ГПМ наряду с субмикронным размером частиц  $MgH_2$  и увеличением количества дефектов может быть связано с образованием буферного раствора цитрат магния/лимонная кислота, который способен поддерживать требуемый для полного завершения реакции pH.

Разработан способ и создано устройство для получения компримированного водорода, которое может быть использовано в автономных мобильных установках для генерации водорода под высоким давлением с последующей его заправкой в баллоны. Устройство для заполнения баллонов компримированным водородом обладает простой разборной конструкцией, функционирует без использования дополнительных источников энергии и позволяет наполнять водородом баллоны до давления 100 атм [6]. Способ получения компримированного водорода заключается в проведении реакции водород-генерирующего материала, в качестве которого могут быть использованы Mg,  $MgH_2$  или композиты  $MgH_2$ /ГПМ и  $MgH_2$ /Ni/ГПМ, с жидким реагентом – раствором лимонной кислоты – в замкнутом объеме [7].

В качестве промежуточного накопителя, способного поглощать электролизный водород при давлении ниже 1 атм и выделять его под давлением выше 2 атм, разработан металлгидридный аккумулятор водорода низкого давления многократного действия. Водород-аккумулирующий материал, использованный для создания аккумулятора, состоял из интерметаллического соединения с формулой  $LaNi_{5-x}Al_x$  ( $x = 0.2-0.8$ ) или смеси, содержащей 99–90 мас.% интерметаллического соединения с формулой  $LaNi_{5-x}Al_x$ , где  $x = 0.2-0.8$ , и 1–10 мас. % никель-графенового катализатора, или смеси, содержащей 99–90 масс. % интерметаллического соединения с формулой  $LaNi_{5-x}Al_x$ , где  $x = 0.2-0.8$ , и 1–10 масс.

% никельсодержащего углерод-графенового катализатора. Испытания изготовленного металлгидридного аккумулятора показали, что обратимая емкость по водороду составила 1200 л, он поглощает водород при температуре 15–20°C и давлении 1 атм в течение 1 часа, а выделяет водород при 70–90°C со скоростью 6–8 л/мин [8].

*В докладе приведены результаты работ, выполненных в рамках Госзадания № 124013000692-4, и Мегагранта (соглашение № 075-15-2022-1126).*

1. Арбузов А.А., Ключев М.В., Калмыков П.А. и др. Палладийсодержащий катализатор гидрирования и способ его получения. // Патент РФ 2551673. 2015. Бюл. № 15.

2. Арбузов А.А., Можжухин С.А., Володин А.А. и др. Никель-графеновый катализатор гидрирования и способ его получения. // Патент РФ 266023. 2018. Бюл. № 19.

3. Арбузов А.А., Можжухин С.А., Володин А.А. и др. Водород-аккумулирующие материалы и способ их получения. // Патент РФ 2675882. 2018. Бюл. № 36.

4. Арбузов А.А., Володин А.А., Можжухин С.А. и др. Никельсодержащий углерод-графеновый катализатор гидрирования и способ его получения. // Патент РФ 2748974. 2021. Бюл. № 16.

5. Tarasov B.P., Arbuzov A.A., Volodin A.A., Fursikov P.V., et al. Metal hydride – graphene composites for hydrogen based energy storage. // Journal of Alloys and Compounds. 2022. V. 896. Article 162881.

6. Арбузов А.А., Шимкус Ю.Я., Можжухин С.А. и др. Способ получения компримированного водорода и устройство для его осуществления. // Патент РФ 2735285. 2020. Бюл. № 31.

7. Lototskyu M.V., Davids M.W., Sekgobela T.K., et al. Tailoring of hydrogen generation by hydrolysis of magnesium hydride in organic acids solutions and development of generator of the pressurised H<sub>2</sub> based on this process // Inorganics. 2023. V. 11. Art. ID 319.

8. Тарасов Б.П., Арбузов А.А., Можжухин С.А. и др. Металлогидридный аккумулятор водорода низкого давления многократного действия. // Патент РФ 220568. 2023. Бюл. № 27.

# **ПОРОШКОВАЯ КОМПОЗИЦИЯ НА ОСНОВЕ ГИДРИДА МАГНИЯ И НАНОРАЗМЕРНОГО Ni, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОВЗРЫВА ПРОВОДОВ, ДЛЯ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОГО ХРАНЕНИЯ ВОДОРОДА**

Кудияров В.Н., Кенжиев А., Эльман Р.Р., Курдюмов Н.,  
Лидер А.М.

Национальный Исследовательский Томский Политехнический  
Университет

Наиболее широко изученными материалами для хранения водорода являются гидриды металлов из-за их специфических особенностей взаимодействия с водородом. Из всего многообразия гидридов, гидрид магния является одним из наиболее перспективных кандидатов. Легкость, дешевизна, высокая водородная емкость (7,6 мас.%) – лишь некоторые из преимуществ данного материала [1, 2]. Однако, несмотря на данные преимущества, гидрид магния обладает высокой прочностью водородных связей и диссоциирует при относительно высоких температурах около 400°C. Медленная кинетика и высокая энергия активации десорбции являются одними из факторов, ограничивающих возможность его использования [3].

Одним из способов усовершенствования характеристик Mg/MgH<sub>2</sub> является его измельчение в шаровой планетарной мельнице с добавлением каталитических добавок. Магний с добавлением никеля в качестве каталитической добавки довольно часто рассматривается различными исследователями в качестве эффективного материала для хранения водорода [4, 5]. Никель позволяет значительно снизить температуру выхода водорода. Однако, влияние нанокристаллического никеля почти не обсуждалось в научной литературе.

Таким образом, в данной работе впервые был рассмотрен композит на основе Mg/MgH<sub>2</sub> и порошка никеля, полученного методом электрического взрыва проволок (EENi). Композит, синтезированный в планетарной шаровой мельнице, был охарактеризован с помощью сканирующей электронной



микроскопии (СЭМ), энергодисперсионного анализа (ЭДС) и рентгеновского дифракционного анализа. Свойства композита по хранению водорода были определены для демонстрации влияния наночастиц никеля на взаимодействие магния с водородом.

Частицы синтезированного композита  $MgH_2$ -EEWNi достигали размеров (0,25–0,3) мкм, что намного меньше, чем у гидрида магния (30–180 мкм). Средний размер частиц намного меньше, чем у гидрида магния, и составил около 0,14 мкм. В процессе механического синтеза частицы порошка никеля равномерно распределялись по объему композита и осаждались на частицах магния.

При термостимулированной десорбции со скоростью нагрева 6 К/мин максимумы выделения водорода смещаются в сторону более низких температур на 143 К для высокотемпературного пика и на 290 К для низкотемпературного пика по сравнению с чистым  $MgH_2$ . Считается, что высокотемпературный максимум выхода водорода связан с эффектом совместного измельчения с более твердыми частицами оксида никеля и образованием наноструктурированного порошка, а низкотемпературный пик может быть связан с сильным каталитическим эффектом EEWNi. Наличие двух температурных максимумов в композитном материале, как и в большинстве подобных работ, обусловлено диссоциацией гидрида за счет катализатора, который способствует снижению энергии активации десорбции. Что касается второго максимума выхода водорода, то он, как правило, связан с окончательным разложением гидрида магния. Это можно объяснить высокой прочностью связей Mg-H, для разложения которых требуются более высокие энергии. Таким образом, можно сделать вывод, что нанопорошок EEWNi обладает значительным каталитическим эффектом при совместном измельчении с  $MgH_2$ . Более того, формирование структуры ядро-оболочка может играть ключевую роль в каталитическом эффекте. Согласно данным, полученным с помощью анализатора водорода RHEN602, содержание водорода в  $MgH_2$  и композите  $MgH_2$ -EEWNi составило 7,2 мас.% и 5,6 мас.% соответственно.

Также было обнаружено, что в течение 10 циклов сорбции/десорбции композит демонстрирует лучшую циклическую стабильность и практически не теряет емкости по водороду. Рассчитанные энтальпии для композита составляют  $(35 \pm 2)$  кДж/моль  $H_2$  для сорбции и  $(34 \pm 1)$  кДж/моль  $H_2$  для десорбции, что ниже значений энтальпии для чистого  $MgH_2$ .

Результаты первопринципных расчетов показали, что атомы никеля и кислорода, адсорбированные на поверхности гидрида магния, притягивают ближайшие атомы водорода и ослабляют связи  $Mg-H$ , что, в свою очередь, способствует выделению водорода при более низких температурах по сравнению с чистым  $MgH_2$ . На основании полученных результатов был предположен механизм сорбции и десорбции водорода. При сорбционном процессе для магния без добавления катализатора молекулы водорода диссоциируют на отдельные атомы на поверхности частицы магния при преодолении потенциального барьера под действием температуры и давления и связываются с атомами материала-накопителя с образованием гидридных фаз. При этом возможно образование гидридного слоя на поверхности частицы магния, затрудняющего диффузию водорода в объем металлической фазы. Процесс десорбции водорода для гидрида магния представляет собой рекомбинацию атомов водорода в молекулу на поверхности частицы с последующей десорбцией водорода во внешнюю атмосферу. При рассмотрении композита  $MgH_2$ - $EEWNi$  существенным каталитическим эффектом обладают частицы никеля и оксида никеля, лежащие на поверхности частиц магния, а при температурах ниже или равных 473 К уже происходит диссоциация молекул водорода. Предполагается, что  $Ni$  в процессе гидрирования переходит в  $Mg_2Ni$ , который затем при сорбции водорода превращается в  $Mg_2NiH_4$ , ускоряя диффузию водорода в объем материала. Однако при десорбции отдельные атомы водорода рекомбинируют в молекулярный водород через частицы никеля и десорбируются с поверхности частиц  $MgH_2$ .

В данной работе была исследована композиция  $MgH_2$ -20 мас.%  $EEWNi$ , которая продемонстрировала более низкую температуру десорбции (400 К) при скорости нагрева 6 К/мин,

по сравнению с чистым гидридом магния (690 К). Согласно графикам Киссинджера, рассчитанная энергия активации для образца  $\text{MgH}_2$  составила  $155 \pm 2$  кДж/моль, энергия активации  $\text{MgH}_2\text{-EWNi}$  составила  $42 \pm 1$  кДж/моль для области низкотемпературных максимумов выхода водорода (380–413 К) и  $65 \pm 1$  кДж/моль для области высокотемпературных максимумов выхода водорода (539–590 К), что свидетельствует об эффективном вкладе наноразмерных частиц никеля в кинетику десорбции водорода из гидрида магния. Результаты согласуются с результатами первопринципных расчетов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного задания «Наука» в рамках научного проекта № FSWW-2023-0005.*

1. Cortez J.J. et al. Kinetic improvement of  $\text{H}_2$  absorption and desorption properties in  $\text{Mg/MgH}_2$  by using niobium ethoxide as additive // International Journal of Hydrogen Energy. 2019. Т. 44. №. 23. С. 11961-11969.

2. Zhang X. et al. Realizing 6.7 wt% reversible storage of hydrogen at ambient temperature with non-confined ultrafine magnesium hydrides // Energy & Environmental Science. 2021. Т. 14. №. 4. С. 2302-2313.

3. Lin H.J. et al. Hydrogen storage properties of  $\text{Mg-Ce-Ni}$  nanocomposite induced from amorphous precursor with the highest Mg content // International Journal of Hydrogen Energy. 2012. Т. 37. №. 19. С. 14329-14335.

4. Galey B. et al. Improved hydrogen storage properties of  $\text{Mg/MgH}_2$  thanks to the addition of nickel hydride complex precursors // International Journal of Hydrogen Energy. 2019. Т. 44. №. 54. С. 28848-28862.

5. Shang C.X. et al. Mechanical alloying and electronic simulations of  $(\text{MgH}_2 + \text{M})$  systems ( $\text{M} = \text{Al}, \text{Ti}, \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cu}$  and  $\text{Nb}$ ) for hydrogen storage // International Journal of Hydrogen Energy. 2004. Т. 29. №. 1. С. 73-80.

## ПОЛУЧЕНИЕ ОБЪЁМНЫХ ПОРИСТЫХ СТРУКТУР СЕЛЕКТИВНЫМ ЛАЗЕРНЫМ ПЛАВЛЕНИЕМ ПОРОШКОВ ГИДРИДООБРАЗУЮЩИХ СПЛАВОВ

Никонова Д.И.<sup>1</sup>, Король А.А.<sup>1</sup>, Бердоносова Е.А.<sup>2</sup>,  
Чернышихин С.В.<sup>1</sup>, Задорожный М.Ю.<sup>1</sup>, Клямкин С.Н.<sup>2</sup>,  
Задорожный В.Ю.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Университет науки и технологий МИСИС

<sup>2</sup> МГУ им. М.В. Ломоносова, химический факультет

Водородная энергетика – отрасль энергетики, связанная с использованием водорода в качестве универсального носителя энергии, его производства, транспортировки и потребления [1]. Серьезной проблемой в развитии водородной энергетики является разработка компактных и безопасных способов хранения и транспортировки водорода. Частичным решением этой проблемы может быть использование гидридообразующих сплавов [2], но и у таких сплавов есть свои недостатки. Прежде всего, при взаимодействии с водородом они переходят в порошкообразное состояние с низкой теплопроводностью ( $<1 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ ). Кроме того, значительное расширение объёма сплавов во время гидрирования может привести к серьезным нагрузкам на стенки контейнера.

Для решения этих проблем предлагается использовать материалы с объёмными пористыми структурами. Такие материалы обеспечивают повышенную теплопроводность, что улучшает их взаимодействие с водородом и исключает риск возгорания при контакте с воздухом.

Ранее мы уже получали объёмные пористые структуры методом консолидации порошков гидридообразующих сплавов, синтезированных с использованием механической активации, и успешно их протестировали в качестве материалов для обратимого хранения водорода [3–5]. В данной работе была исследована возможности создания объёмных пористых структур с помощью аддитивных технологий, а именно метода селективного лазерного плавления (СЛП) [6].

В настоящем исследовании для оптимизации режимов лазерного синтеза был использован порошок ферротитана, с медианным размером частиц порошка 40–70 мкм. Результаты исследования исходного порошка ферротитана представлены на рис. 1.

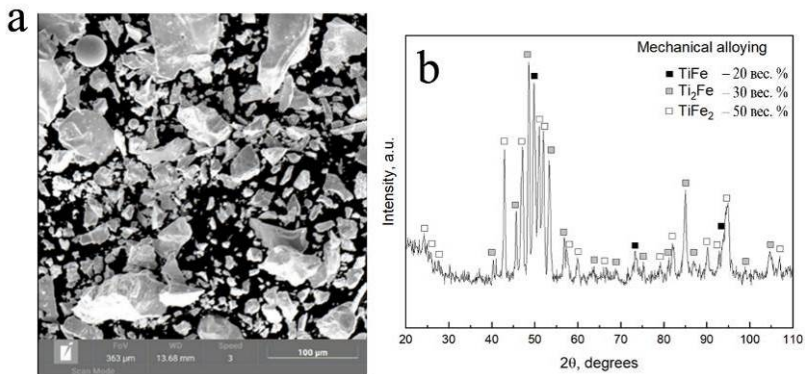
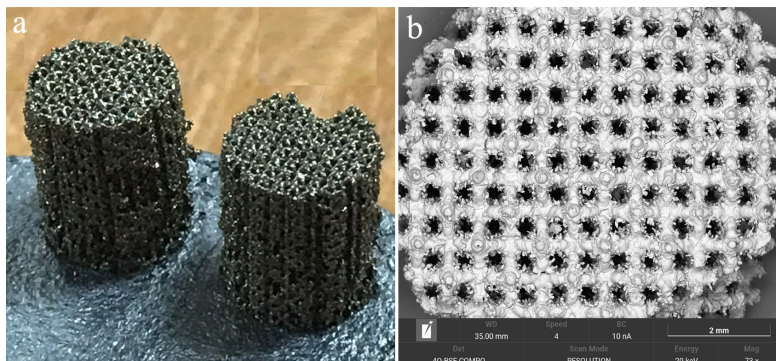


Рис. 1. Микрофотография порошка, полученная с помощью сканирующей электронной микроскопии (а), и рентгеновская дифрактограмма этого порошка (б)

Исследования показали, что частицы используемого порошка обладают осколочной формой и не являются сферическими.

Исследованы технологические условия СЛП: мощность лазера 100, 150 и 175 Вт; скорость сканирования 1000–1200 мм/с; расстояние между векторами сканирования 0,08 мм; толщина слоя 0,03 мм. Уменьшение мощности лазера благоприятно влияло на процесс синтеза, так как при использовании более высокой мощности температура локальной ванны расплава начинает повышаться, что приводит к увеличению теплового воздействия и в итоге к возникновению больших остаточных напряжений, т.е. к разрушению образцов. Образцы, полученные методом СЛП представлены на рис. 2.



*Рис. 2.* Образцы ферротитана, полученные с использованием СЛП: общий вид (а), микроскопия поверхности образца (б)

В процессе отработки режима селективного лазерного плавления исследуемого порошка ферротитана были получены объёмные образцы, обладающие сквозной пористостью. Результаты гидрирования полученных объёмных порошков сплавов, показали, что водородосорбционная ёмкость соответствует 0,38 вес. %  $H_2$  (0,2 Н/М). Это хорошо согласуется с фазовым составом используемого сплава, количество основной металлгидридной фазы  $TiFe$  в котором соответствует около 20 вес. %. Такой же ёмкостью по водороду обладает и исходный порошок. Объёмный образец сохранил свои формы и размеры после гидрирования.

Таким образом, исследование показало возможность получения объёмных пористых структур из гидридообразующих порошков сплавов методом селективного лазерного плавления. Дальнейшие исследования будут направлены на получение объёмных пористых структур методом СЛП из гидридообразующих материалов.

*Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 24–22–00246.*

1. Тарасов Б.П., Лотоцкий М.В. Водородная энергетика: прошлое, настоящее, виды на будущее // Российский химический журнал. 2006. Т. 50, № 6. С. 5–18.

2. Колачев Б.А., Шалин Р.Е., Ильин А.А. Сплавы-накопители водорода // Справочник. М.: Металлургия. 1995. С. 384.

3. V. Yu. Zadorozhnyy, S. N. Klyamkin, M. Yu. Zadorozhnyy, D.V. Strugova, G.S. Milovzorov, D.V. Louzguine-Luzgin and S.D. Kaloshkin. Effect of mechanical activation on compactibility of metal hydride materials // Journal of Alloys and Compounds. 2017. Vol. 707. PP. 214–219

4. V. Zadorozhnyy, S. Klyamkin, M. Zadorozhnyy, O. Bermesheva, S. Kaloshkin. Hydrogen Storage Nanocrystalline TiFe Intermetallic Compound: Synthesis by Mechanical Alloying and Compacting // International Journal of Hydrogen Energy. 2012. Vol. 37. PP. 17131–17136.

5. M.Yu. Zadorozhnyy, S.N. Klyamkin, D.V. Strugova, L.K. Olifirov, G.S. Milovzorov, S.D. Kaloshkin and V.Yu. Zadorozhnyy. Deposition of polymer coating on metallic powder through ball milling: Application to hydrogen storage intermetallics» // International Journal of Energy Research. 2016. Vol. 40, Issue 2. 33. 273-279.

6. Каблов Е.Н. Аддитивные технологии – доминанта национальной технологической инициативы // Интеллект и технологии. 2015. №2 (11). С. 52–55.

# ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫЕ СПЛАВЫ СИСТЕМЫ Ti-Zr-V-Nb-Ta-Hf: ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С ВОДОРОДОМ

Саввотин И.М.<sup>1</sup>, Бердоносова Е.А.<sup>1</sup>, Клямкин С.Н.<sup>1</sup>,  
Король А.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Московский Государственный Университет имени М. В.  
Ломоносова,

<sup>2</sup>Национальный исследовательский технологический  
университет «МИСИС»

Водород используется во многих отраслях промышленности: при производстве аммиака и метанола, в процессах нефтехимического синтеза, в металлургии, пищевой промышленности и электронике. Большое внимание уделяется перспективе использования водорода в качестве экологически чистого топлива, однако на сегодняшний день остаются нерешенными задачи поиска оптимальных способов выделения и хранения водорода.

Основная часть водорода производится путем паровой конверсии природного газа, в связи с этим существует проблема поиска эффективного способа выделения водорода из получаемых газовых смесей. По сравнению с традиционными способами очистки, такими как короткоцикловая адсорбция и парциальная конденсация, мембранные системы выделения обладают такими преимуществами, как низкие энергозатраты, надежность, безопасность, длительный срок службы, возможность масштабирования.

Основным классом мембранных материалов, используемым в промышленных целях, являются полимеры – Matrimide, ацетат целлюлозы, плисульфон, полиарамид и некоторые другие. Ввиду фундаментальных ограничений полимерные мембраны не могут обладать одновременно высокой селективностью и проницаемостью, в связи с чем проводятся исследования, направленные на поиск новых полимеров, а также внедрение селективных наполнителей в полимерную матрицу для улучшения газотранспортных



характеристик мембран. Вторым типом мембран для выделения водорода являются металлические сплавы на основе палладия, обладающие высокой производительностью и неограниченной селективностью, однако имеющие такие недостатки, как высокая стоимость, высокая температура эксплуатации, а также пассивация.

В последние годы бурно развивается направление, связанное с разработкой новых типов сплавов, содержащих в своем составе металлы V группы – V, Nb, Ta, обладающие рекордно высокой водородопроницаемостью при комнатной температуре. Данные металлы и многокомпонентные сплавы на их основе образуют ОЦК-структуры, демонстрирующие множество уникальных свойств, среди которых – жаростойкость, прочность и твердость, коррозионная стойкость, высокая водородсорбционная емкость, превышающая значение для металлов, составляющих сплав (для сплава TiVZrNbHf [1] Н/М=2,5). Особенно ярко данные свойства проявляются при комбинации из нескольких (как правило 4-6) разных элементов в близких к эквиаtomному соотношению за счет «высокоэнтропийного эффекта», выраженного во влиянии различных химических свойств элементов, размеров атомов и их электронной структуры при образовании неупорядоченных твердых растворов.

Большинство изученных на сегодняшний день ВЭС получают методом дуговой плавки, после которой первичное взаимодействие с водородом возможно только после проведения высокотемпературной (473-773К) активации, что существенно осложняет практическое применение. Также практически неизученными остаются вопросы касательно термохимических параметров взаимодействия в системах ВЭС-водород, понимание которых упрощает решение задач теплопереноса в реальных мембранных и сорбционных системах.

В настоящей работе были исследованы водородсорбционные свойства сплавов системы Ti-Zr-V-Nb-Ta-Hf, полученных различными методами: в виде порошков при гидридно-кальциевом и механохимическом синтезе, в виде компактных слитков при электродуговой плавке, а также в виде

микроразмерных волокон, полученных методом электролучевой плавки с капельной экстракцией расплава [2].

Изучение процессов гидридообразования проводили на установке типа Сивертса, совмещенной с калориметром Тиана-Кальве. Палладиевые покрытия позволили исключить стадию высокотемпературной активирующей обработки и провести полное гидрирование при комнатной температуре. Проведено изучение промежуточных продуктов реакции гидридообразования, определены стадии образования твердого раствора водорода, моногидридной и дигидридной фаз. С помощью термохимических методов анализа впервые проведена оценка зависимости энтальпии гидрирования от концентрации водорода в сплаве.

*Исследования проводились при поддержке Российского Научного Фонда (проекты № 19-13-00207 и 24-23-00193).*

1. Sow MA, Ek G, Couzinié JP, Perrière L, Guillot I, Bourgon J, Møller KT, Jensen TR, Akiba E, Sahlberg M. Hydrogen sorption in TiZrNbHfTa high entropy alloy. *J Alloys Compd* 2019;775:667-74.

2. Zadorozhnyy V, Tomilin I, Berdonosova E, Gammer C, Zadorozhnyy M, Savvotin I, Shchetinin I, Zheleznyi M, Novikov A, Bazlov A, Serov M, Milovzorov G, Korol A, Kato H, Eckert J, Kaloshkin S, Klyamkin S. Composition design, synthesis and hydrogen storage ability of multi-principal-component alloy TiVZrNbTa. *J Alloys Compd* 2022;901:163638.

## ВЛИЯНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ Ni/ГПМ И Pd/MOF НА ГИДРИРОВАНИЕ МАГНИЯ

Можжухин С.А.

ФИЦ Проблем химической физики и медицинской химии РАН

Одним из существенных ограничений использования водорода как энергоносителя является отсутствие эффективного способа его хранения при приемлемых условиях эксплуатации. Предлагаемый металлгидридный композит на основе магния рассматривается как один из наиболее емких и безопасных методов аккумулирования водорода благодаря высокому массовому (7,6 масс.%) и объёмному ( $0,11 \text{ г/см}^3$ ) содержанию водорода, а также широкой распространённости и нетоксичности самого магния. Однако низкая скорость диффузии атомарного водорода через слой гидрида препятствуют внедрению системы Mg–H<sub>2</sub> для обратимого хранения водорода в промышленных масштабах. Применение перспективных механохимических методов обработки материалов, а также использование катализаторов и протяженных углеродных структур показывает обнадеживающие результаты в решении описанной проблемы [1, 2].

Целью данной работы являлось определение влияния добавки графеноподобного материала (ГПМ) и его композитов с никелем, а также системы Pd/MOF на скорости разложения MgH<sub>2</sub> и сорбции водорода магнием.

Для получения гидрида магния субмикронных размеров из грубодисперсного исходного порошка магния применялся метод механосинтеза под давлением водорода в планетарно-шаровой мельнице. Добавка ГПМ и композитов x%Ni/ГПМ в количестве 10 масс.% привела к значительному увеличению скорости гидрирования (рис. 1а) в условиях помолы. Так, в случае добавки ГПМ реакция проходит в 1,5 раза быстрее и заканчивается через 5 ч; в случае добавки x%Ni/ГПМ – за 2–3 ч по сравнению с магнием без добавок.

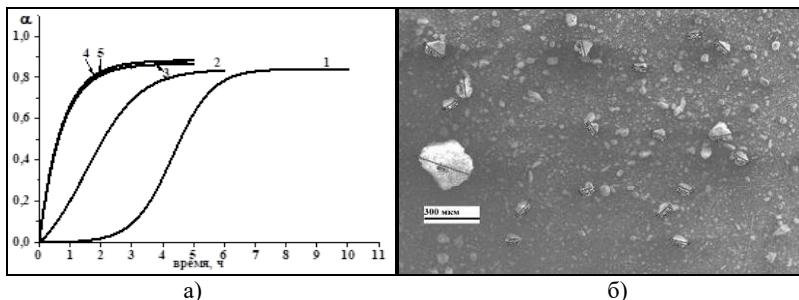


Рис. 1. а) зависимость степени превращения в реакции  $\text{Mg} \rightarrow \text{MgH}_2$  от времени при добавке: 1 – без добавок; 2 – 10 масс.% ГПМ; 3 – 10 масс.% (11%Ni/ГПМ); 4 – 10 масс.% (16%Ni/ГПМ); 5 – 10 масс.% (25%Ni/ГПМ); б) микрофотография СЭМ композита  $\text{MgH}_2 + \text{Ni/ГПМ}$  после механосинтеза

Данный подход позволил получить частицы гидрида субмикронного размера (рис. 1б), т.е. частицы, обладающие более высокой реакционной способностью по сравнению с исходным материалом. Это является ключевым моментом пробоподготовки, позволяющей проводить реакции дегидрирования/гидрирования в автоклаве (т.е. в стационарных условиях) за приемлемый промежуток времени.

Исследование влияния добавки ГПМ к  $\text{MgH}_2$  показало преимущество перед чистым  $\text{MgH}_2$ . Увеличение концентрации ГПМ с 1 масс.% до 5 масс.% и 10 масс.% приводит к увеличению скорости разложения гидрида: за 4 мин удаётся получить в 2 и 3 раза больше водорода для композитов с добавкой 5 масс.% ГПМ и 10 масс.% ГПМ, соответственно, чем для  $\text{MgH}_2 + 1$  масс.% ГПМ. Однако полного разложения  $\text{MgH}_2$  при указанных условиях ( $350^\circ\text{C}$ ,  $P(\text{H}_2) = 1,1$  атм) не достигается (рис. 2а). Это подтверждается результатами рентгенофазового анализа (рис. 2б), согласно которым в образце после дегидрирования присутствуют рефлексы гидрида магния.

Такое поведение композита  $\text{MgH}_2/\text{ГПМ}$  можно объяснить диффузионными процессами: с течением реакции время продвижения атомов водорода от фазы гидрида через слой магния к его поверхности увеличивается и начинает преобладать

над процессом десорбции молекул водорода с поверхности. Из-за этого реакция дегидрирования значительно замедляется.

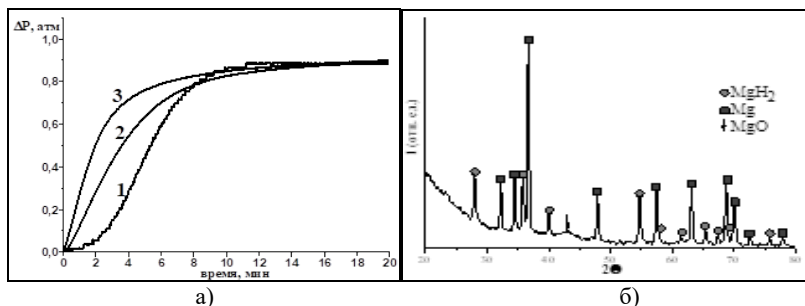


Рис. 2. а) зависимость степени превращения в реакции  $\text{MgH}_2 \rightarrow \text{Mg}$  от времени при различных добавках ГПМ (1– +1 масс.% ГПМ; 2– +5 масс.% ГПМ; 3– +10 масс.% ГПМ); б) дифрактограмма композита  $\text{MgH}_2$  + 1 масс.% ГПМ после дегидрирования в течение 20 мин

Образцы  $\text{MgH}_2 + \text{Ni}$ ,  $\text{MgH}_2 + \text{ГПМ}$ ,  $\text{MgH}_2 + \text{Ni/ГПМ}$ ,  $\text{MgH}_2 + \text{смесь}(\text{Ni} + \text{ГПМ})$  были получены смешением исходных компонентов в планетарно-шаровой мельнице при 300 об/мин в течение 1 ч. Для сравнения в тех же условиях был помолот чистый  $\text{MgH}_2$ . Дегидрирование полученных композитов проводилось в автоклаве при давлении 1,1 атм и температуре 350°C. При дегидрировании  $\text{MgH}_2$  происходит спекание магниевых частиц. Это приводит к значительному уменьшению скорости поглощения водорода при проведении второго и последующих циклов гидрирования. Добавка ГПМ, как предполагается, за счет устранения контакта между частицами магния предотвращает их спекание, что приводит к более высокой скорости гидрирования (рис. 3, кривые 1, 2, 3 и 5) во втором цикле гидрирование/дегидрирование.

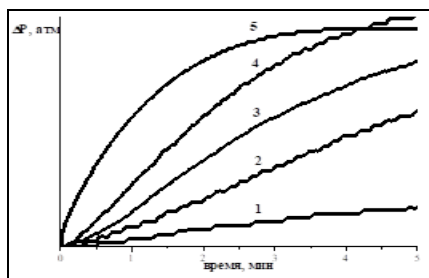


Рис. 3. Зависимость изменения давления водорода от времени реакции гидрирования (второй цикл гидрирования/дегидрирования) для:  
 1 – Mg; 2 – Mg+(ГПМ+Ni); 3 – Mg+ГПМ; 4 – Mg+Ni;  
 5 – Mg+Ni/ГПМ

Также оказалось, что смесь (ГПМ+Ni) оказывает значительно менее выраженное влияние на скорость повторного гидрирования по сравнению с композитом Ni/ГПМ (рис. 3, кривые 2 и 5). Т.к. массовая доля никеля на ГПМ в этих образцах примерно одинакова ( $\approx 20\text{--}25$  масс.%), то более выраженный каталитический эффект Ni/ГПМ можно объяснить большим количеством частиц металла из-за их значительно меньшего размера: 5 нм для Ni на Ni/ГПМ и более 2 мкм для Ni, смешанного с ГПМ.

Положительное влияние оказывает добавка Ni/ГПМ и на процесс дегидрирования (рис. 4а): за 2 мин удаётся получить в 5 раз больше водорода по сравнению с  $\text{MgH}_2/\text{ГПМ}$  и в 9 раз – по сравнению с  $\text{MgH}_2$ . Условия проведения реакции:  $350^\circ\text{C}$ , начальное давление водорода – 1,1 атм.

Однако значительно большее влияние добавка Ni/ГПМ оказала на процесс гидрирования (рис. 4б): за 2 мин было поглощено в 6 раз больше водорода, чем для Mg за гидрирование в первом цикле и в 27 раз больше – за гидрирование в 10-м цикле.

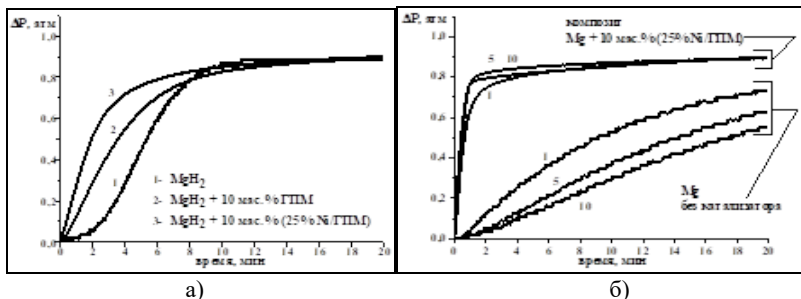


Рис. 4. Зависимость изменения давления водорода от времени реакции а) дегидрирования; б) гидрирования (цифрами указан номер цикла гидрирования/дегидрирования)

Также стоит отметить устойчивость композита  $MgH_2 + Ni/GPM$  к 10 циклам гидрирования/дегидрирования, тогда как водород-аккумулирующие свойства чистого  $MgH_2$  с циклированием ухудшаются.

Для оценки эффективности катализатора  $Pd/MOF$  брались коммерческий гидрид магния и смешивался с ним в различных соотношениях в планетарно-шаровой мельнице при невысоких нагрузках (300 об/мин) в течение 1 ч. После помола для активации полученных композитов было проведено 2 цикла десорбции/сорбции при температурах  $350^\circ C$  и  $300^\circ C$  и давлении водорода 1,1 атм и 5,5 атм соответственно.

Данные эксперимента показали значительное влияние катализатора на скорости сорбции и десорбции в системе  $Mg-H_2$ : время достижения максимального выхода (около 82%) в реакции дегидрирования снизилось с 15 мин для чистого  $MgH_2$  до 3 мин для  $MgH_2 + 10\% Pd/MOF$ . Такой же эффект наблюдается и для реакции гидрирования магния (рис. 5).

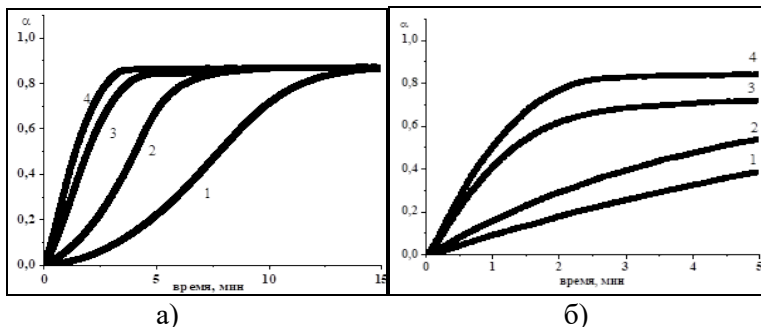


Рис. 5. Зависимость степени превращения от времени реакции а) дегидрирования; б) гидрирования для образцов с 1 – без катализатора; 2 – 1% Pd/MOF; 3 – 5% Pd/MOF; 4 – 10%Pd/MOF

Таким образом, показана перспективность методики высокоэнергетического реактивного помола магния в среде водорода. Установлена эффективность добавки композита Ni/ГПМ на скорость синтеза гидроксида магния из элементов как в условиях механохимического помола, так и стационарных условиях автоклава, а также эффективность катализатора Pd/MOF. Показана устойчивость образца  $MgH_2+Ni/ГПМ$  к циклическим процессам десорбции и сорбции водорода.

*В докладе приведены результаты работ, выполненных в рамках Госзадания № 124013000692-4 и Мегагранта (соглашение № 075-15-2022-1126).*

1. Тарасов Б.П., Можжухин С.А., Арбузов А.А., Володин А.А., Фокина Э.Э., Фурсиков П.В., Лотоцкий М.В., Яртысь В.А. Особенности гидрирования магния с Ni-графеновым покрытием // ЖФХ. 2020. Т. 94, № 5. С. 772-777.

2. Baimuratova R.K., Dzhardimalieva G.I., Mozzhukhin S.A., Lototskiy M.V., Tarasov B.P. Catalytic activity of Pd-doped UiO-66 MOF in magnesium hydrogenation/dehydrogenation process // High Energy Chem, in press.



# ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК И МЕТОДОВ ПЛАВКИ НА ВОДОРОДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ ТИТАНА С ЖЕЛЕЗОМ

Шапов И.Д.

ФИЦ Проблем химической физики и медицинской химии РАН

В работе представлены результаты экспериментальных исследований по изучению влияния раскисляющих (Mn) и легирующих (Mn, V) добавок, и методов плавки на фазовый состав и водородсорбционные свойства сплавов на основе интерметаллического соединения TiFe.

Сплавы изготавливались методами дуговой (ДП) и индукционной (ИП) плавки с добавлением мишметалла, марганца или ванадия в различных соотношениях. Для уточнения химического состава после плавки был проведен элементный анализ, результаты которого представлены в таблице 1.

Таблица 1

**Элементный состав полученных сплавов**

№ образца/ метод плавки	Добавка Mn, мас.%	Результаты химического анализа, мас.%					
		Основные компоненты				Примеси	
		Ti	Fe	Mn	V	La+Ce	O
1 / ДП	0	50,6	49,4	0	0	0	0,24
2 / ДП	0,5	44,1	55,4	0	0	0,53	0,23
3 / ДП	1	43,8	55,2	0	0	1,04	0,11
4 / ДП	2	50,3	49,1	0	0	0,576	0,067
5 / ДП	0	48,9	40,9	9,9	0	0	0,14
6 / ДП	1	47,9	40,8	9,9	0	0,25	0,074
7 / ДП	0	48,4	44	0	7,8	0	0,17
8 / ДП	1	44,8	43,5	0	10,7	0,304	0,21
9 / ИП	0	45,6	54,4	0	0	0	0,13
10 / ИП	2	48,2	50,6	0	0	1,21	0,037

Атомное отношение Ti:Fe составляет от 0,93 до 1,19. Также во всех образцах обнаружен кислород, количество которого обратно пропорционально количеству введенного в шихту мишметалла (образцы 1–6 и 9–10). Исключением

являются сплавы, легированные ванадием (образцы 7–8), что, скорее всего, связано с захватом кислорода примесными фазами. Наиболее существенное снижение содержания кислорода в сплавах, выплавленных дуговым способом (образцы 1–4), было достигнуто при увеличении количества мишметалла с 0,5 до 1 мас.% при плавке. Содержание кислорода в образцах, выплавленных индукционным способом, оказалось примерно в 2 раза ниже, чем в сплавах, выплавленных дуговым способом, что вероятно, связано с более эффективным выводом кислородсодержащих соединений из расплава в шлак при плавке.

Также для уточнения фазового состава был проведен рентгенофазовый анализ образцов (таблица 2).

Таблица 2

**Фазовый состав исследуемых сплавов**

№ образца/ метод плавки	Содержание основной фазы Ti(Fe,M) мас.%	Примесные фазы, мас.% (* R – редкоземельные металлы)
1 / ДП	77,9	h-Ti <sub>4</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>1-x</sub> : 17,0; TiFe <sub>2</sub> : 5,0;
2 / ДП	78,9	TiFe <sub>2</sub> : 12,4; h-Ti <sub>4</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>1-x</sub> : 6,5; R* <sub>2-x</sub> Ti <sub>x</sub> O <sub>3</sub> : 2,1;
3 / ДП	79,0	TiFe <sub>2</sub> : 10,0; h-Ti <sub>4</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>1-x</sub> : 4,7; R* <sub>2-x</sub> Ti <sub>x</sub> O <sub>3</sub> : 6,3;
4 / ДП	57,9	TiFe <sub>2</sub> : 38,1; R* <sub>2-x</sub> Ti <sub>x</sub> O <sub>3</sub> : 4,0;
5 / ДП	84,6	h-Ti <sub>4</sub> (Fe,Mn) <sub>2</sub> O <sub>1-x</sub> : 13,8; Ti(Fe,Mn) <sub>2</sub> : 1,6;
6 / ДП	90,3	h-Ti <sub>4</sub> (Fe,Mn) <sub>2</sub> O <sub>1-x</sub> : 3,3; Ti(Fe,Mn) <sub>2</sub> : 6,4;
7 / ДП	55,0	ОЦК-(Ti,V,Fe): 28,9; h-Ti <sub>4</sub> (Fe,V) <sub>2</sub> O <sub>1-x</sub> : 16,0;
8 / ДП	53,6	Ti(Fe,V) <sub>2</sub> : 17,0; ОЦК-(Ti,V,Fe): 16,9; h-Ti <sub>4</sub> (Fe,V) <sub>2</sub> O <sub>1-x</sub> : 12,4;
9 / ИП	86,8	h-Ti <sub>4</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>1-x</sub> : 9,8; TiFe <sub>2</sub> : 3,4;
10 / ИП	96,3	TiFe <sub>2</sub> : 2,5; h-Ti <sub>4</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>1-x</sub> : 1,1

Содержание основной фазы TiFe, или Ti(Fe,M) (M = Mn или V), в большинстве сплавов составляет >75 мас.%, кроме сплавов, содержащих ванадий (образцы 7 и 8), в которых содержание этой фазы ≈55 мас.%. Основными примесными

фазами являются кислородсодержащий интерметаллид  $Ti_4(Fe,M)_2O_{1-x}$  (h-фаза) и фаза Лавеса  $TiFe_2$  или  $Ti(Fe, M)_2$ .

Образцы 2–4 также содержали смешанный оксид редкоземельных металлов с Ti –  $R_{2-x}Ti_xO_3$ , который не был обнаружен в образце 10 (индукционная плавка с добавлением мишметалла). Добавление мишметалла не привело к значительному увеличению основной фазы, в сравнении с немодифицированным образцом 1, однако с увеличением добавления мишметалла снижалось содержание h-фазы до ее полного исчезновения в образце 4, в котором количество мишметалла было максимальным. При этом значительно увеличивается количество фазы  $TiFe_2$ . Эти факторы позволяют сделать вывод о том, что увеличение количества мишметалла при плавке приводит к снижению содержания Ti в основной фазе.

Ожидаемого эффекта увеличения основной фазы  $TiFe$  при добавлении мишметалла удалось добиться при индукционной плавке. Предполагается, что это связано с более эффективным удалением связанного кислорода из расплава в шлак.

Ванадийсодержащие сплавы содержат твердый раствор ОЦК и значительное количество h- $Ti_4Fe_2O_{1-x}$ , что приводит к значительному увеличению полной водородоемкости, но обратимая емкость сплава снижается.

Испытания по активации и сорбции водорода проводились экспресс-методом реактивного помола в атмосфере водорода (при начальном давлении 30–35 атм) в планетарной шаровой мельнице при частоте вращения 450 об/мин. Соотношение массы размольных шаров к исследуемому образцу составило 40:1, Фракция образца – до 5 мм. Помол проводился в стальном размольном стакане объемом 89,5 см<sup>3</sup>, снабженном датчиком давления. Поглощение водорода определялось путем периодического измерения давления между помолами после охлаждения стакана до комнатной температуры. Результаты активации помолом приведены на рис. 1.

Активация образцов помолом показала, что ожидаемое улучшение показателей активации при добавлении мишметалла достигается только при индукционной плавке (образцы 9–10), тогда как при дуговой плавке наблюдается обратный эффект.

Предполагается, что это обусловлено снижением содержания  $\eta$ -фазы, являющейся активным катализатором гидрирования [1].

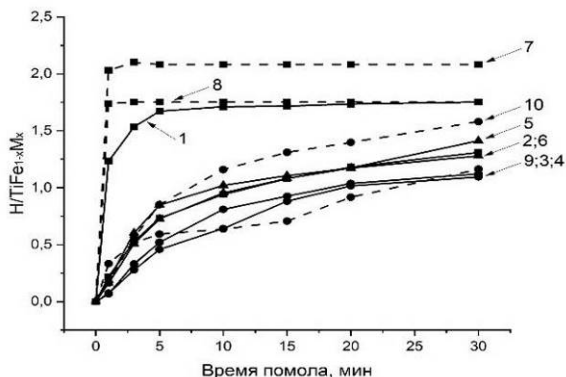


Рис 1. Поглощение водорода исследуемыми образцами при помоле в среде водорода. Обозначения кривых соответствуют номерам образцов (таблица 1).

Наибольшую водородоемкость при активации достигли сплавы, легированные ванадием (образцы 7 и 8), что напрямую связано с образованием фазы  $\eta-Ti_4(Fe,V)_2O_{1-x}$ .

Таким образом, обнаружена прямая зависимость активационных характеристик исследуемых сплавов от атомного соотношения  $Ti:Fe$  (увеличение соотношения улучшает активацию). Также улучшает активацию присутствие гидридообразующей  $\eta$ -фазы, являющейся катализатором гидрирования.

Добавление мишметалла снижает содержание кислорода в сплавах, но положительный эффект на активацию оказывается только при индукционной плавке.

*Работа выполнена за счет гранта РНФ, № 23-13-00418, <https://rscf.ru/project/23-13-00418/>*

1. М. В. Лотоцкий, М. В. Дэвидс, В. Н. Фокин, и др. Водород-аккумулирующие материалы на основе сплавов титана с железом (обзор) // Теплоэнергетика 2024. № 3. С. 85-101.

# ВЛИЯНИЕ НИКЕЛЬ-ГРАФЕНОВОЙ ДОБАВКИ К $\text{LaNi}_{4,45}\text{Al}_{0,55}$ НА ПРОЦЕСС АБСОРБЦИИ ВОДОРОДА ИЗ ВОДОРОД-ВОЗДУШНОЙ СМЕСИ

Ахременков Б.В.

ФИЦ Проблем химической физики и медицинской химии РАН

В работе представлены результаты экспериментальных исследований по изучению влияния никель-графеновой (Ni/ГПМ) добавки к интерметаллическому соединению (ИМС) состава  $\text{LaNi}_{4,45}\text{Al}_{0,55}$  на его водородсорбционные свойства при гидрировании и дегидрировании с использованием чистого водорода и водород-воздушной смеси. Результаты продемонстрировали, что добавка ГПМ оказывает значительное воздействие на сорбционную способность материала. Установлено, что добавка 2 масс. % Ni/ГПМ к  $\text{LaNi}_{4,45}\text{Al}_{0,55}$  уменьшает количество циклов гидрирования/дегидрирования при работе на чистом водороде до воспроизводимости получаемых результатов и увеличивает скорость гидрирования по сравнению с исходным образцом благодаря каталитической активности Ni в составе Ni/ГПМ. Полученные результаты могут быть полезны при разработке новых материалов с улучшенными водородсорбционными характеристиками, в том числе для выделения водорода из газовых смесей, которые могут содержать примеси компонентов воздуха (главным образом – кислорода).

Для приготовления Ni/ГПМ была использована методика, описанная в [1], с тем изменением, что перед восстановлением в среде водорода при температуре 350°C была добавлена стадия отжига в среде аргона при температуре 850°C для повышения итоговой чистоты добавки. По данным термогравиметрии Ni/ГПМ добавок с различным содержанием никеля (рис. 1а), остаточная масса образцов находится в удовлетворительном соответствии с содержанием в них никеля.

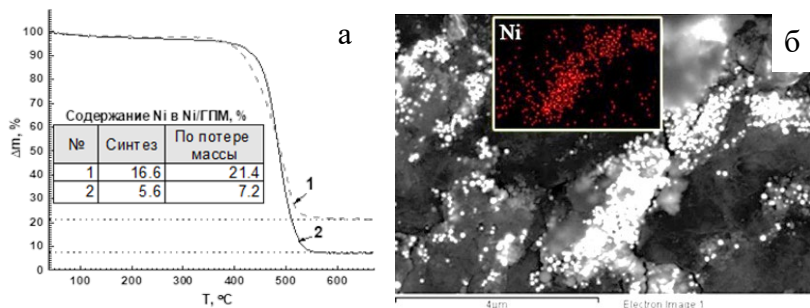


Рис. 1. а – Термограмма Ni/ГПМ, б – СЭМ изображение Ni/ГПМ

Данные электронной микроскопии (рис. 1б) и локального элементного анализа показали, что никель в Ni/ГПМ присутствует в виде отдельных наноразмерных частиц. На дифрактограмме добавки отчетливо видны пики, соответствующие графеноподобному материалу и нанокристаллическому никелю.

Активация и дегидрирование образцов проводились путем их откочки при температуре 150°C на протяжении не менее 30 минут с последующим термостатированием до температуры 25°C без прекращения вакуумирования. Процесс гидрирования проводился в волюметрической установке типа Сивертса при начальном давлении газовой смеси  $20,6 \pm 0,5$  абс. атм на протяжении не менее 30 минут. Количество циклов сорбция/десорбция с чистым водородом определялось воспроизводимостью кривых падения давления при гидрировании с достаточной степенью сходимости значений давления в единицу времени (1 с) на протяжении не менее 30 с. При воспроизводимости кривых изменения давления в среде чистого водорода, после дегидрирования, методом парциальных давлений подготавливалась водород-воздушная газовая смесь в соотношении 19:1 соответственно. Далее, в течение не менее 1 часа проводилось измерение скорости абсорбции водорода из смеси, на основании чего строились кинетические кривые (рис. 2), где кривые 1, 2 –  $\text{LaNi}_{4,45}\text{Al}_{0,55}$  без добавки в водородной и водород-воздушной среде соответственно, кривые 3–4

LaNi<sub>4,45</sub>Al<sub>0,55</sub> с добавкой Ni/ГПМ в водородной и водород-воздушной среде соответственно.

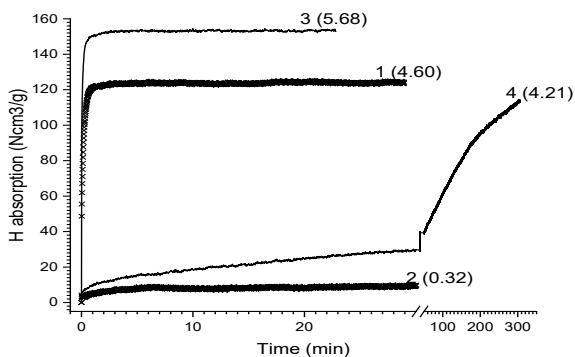


Рис. 2. Кинетические кривые абсорбции водорода

Для гидрированного образца с Ni/ГПМ добавкой проведен рентгенофазовый анализ (излучение Cu-K $\alpha$ ) с последующей обработкой экспериментальной дифрактограммы пакетом программ структурного анализа GSAS (рис. 3). Показано, что гидрирование исходной интерметаллической фазы AB<sub>5</sub> протекает практически полностью с образованием гидроида, сохраняющего гексагональную структуру исходного интерметаллида типа CaCu<sub>5</sub> с увеличенным на 15,4% объемом элементарной ячейки.

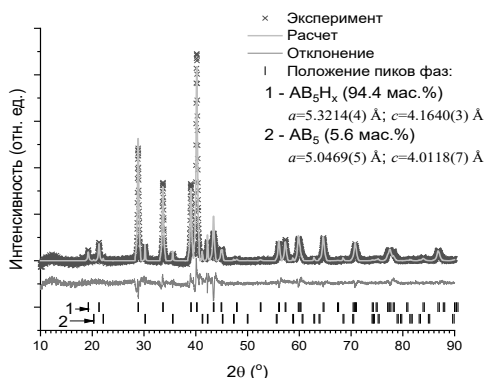


Рис. 3. Дифрактограмма гидрированного образца LaNi<sub>4,45</sub>Al<sub>0,55</sub> с добавкой Ni/ГПМ, обработанная программой

Выявлено, что использование добавки Ni/ГПМ в размере 2 масс. % ускоряет кинетику протекания процесса гидрирования и обеспечивает возможность абсорбции водорода из водород-воздушной смеси с парциальными давлениями 19:1 соответственно.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках Мегагранта, соглашение № 075-15-2022-1126 от 01.07.2022 г.*

1. Арбузов А.А., Можжухин С.А., Володин А.А. и др. Никель-графеновый катализатор гидрирования и способ его получения. // Патент РФ 266023. 2018. Бюл. № 19.



# ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ И ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ $\text{La}(\text{Ni},\text{Al})_5$ , ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОДУГОВОЙ ПЛАВКИ

Шмалый С.В., Лапшин А.Н., Володин А.А.

ФИЦ Проблем химической физики и медицинской химии РАН

Соединения  $\text{AB}_5$ -типа известны своими высокими водородсорбционными и электрохимическими характеристиками [1, 2]. Большая часть исследований данного типа соединений посвящена замещению основных компонентов (La, Ni) на различные элементы (Mm, Nd, Pr, Al, Co, Mn и пр.) [3]. Интерметаллическое соединение (ИМС)  $\text{LaNi}_5$  изучено достаточно детально, однако электрохимические характеристики подобных соединений с различным содержанием заместителей (в т.ч. Al) представлены не так подробно, как водородсорбционные. Важным аспектом изучения свойств ИМС является определение или проверка состава выплавленных образцов. В настоящей работе структура и состав соединений изучались методами рентгенофазового анализа (РФА), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с элементным картированием, рентгенофлуоресцентного анализа, оптико-эмиссионного анализа, масс-спектрометрии и атомно-эмиссионной спектрометрии.

Результаты проведенных исследований показывают, что различные методы анализа дают бóльшую или меньшую погрешность, в зависимости от массы и химических свойств элементов, а также разрешающей способности приборов и условий проведения анализа. Нами были проведены аппроксимационные расчёты для выявления наиболее точного метода и калибровки результатов по эталонным образцам.

Данные РФА показали, что в изученных образцах преобладает фаза  $\text{AB}_5$  (т.н. фаза Хауке), поскольку расположение основных пиков на спектрограмме совпадает с брэгговскими позициями. В ходе изучения методом СЭМ и элементного картирования посредством метода энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии была

подтверждена общая фазовая гомогенность образцов (присутствие включений посторонних фаз не обнаружено).

Электронно-зондовый микроанализ позволил оценить элементный состав в области гомогенности на поверхности образцов. Из полученных данных следует, что в данной области обнаруживается распределение фаз АВ<sub>4,6-5,1</sub>, что сходится с литературными данными о фазовом равновесии систем La-Ni-Al. Снижение содержания алюминия относительно ожидаемых значений может быть обусловлено спецификой пробоподготовки, приводящей к вымыванию вышеупомянутого вместе с окислами с поверхности обработанного интерметаллида. Применение графического анализа изображений, полученных в ходе СЭМ, и совмещение результатов с данными, полученными посредством микроанализа позволяет значительно ускорить проведение измерений с незначительным повышением погрешности (1–2%).

Недостатком рентгенофлуоресцентного анализа при работе с образцами, содержащими алюминий, является крайне низкая чувствительность в отношении элементов с малым значением атомной массы. Таким образом, данный метод пригоден только для выявления соотношения между лантаном и никелем. Учитывая степень сходимости получаемых результатов (погрешность 2–3%), рентгенофлуоресцентный анализ может быть использован в совмещении с другими методами.

Оптико-эмиссионный анализ, требующий предварительной пробоподготовки в виде полного растворения образца, оказался нежелателен к применению в случае исследования соединений указанного выше состава из-за образования на поверхности лантана и алюминия труднорастворимых оксидных плёнок. Результаты, полученные посредством данного метода, указывают на то, что он малоприменим для одновременного определения содержания металлов, образующих малорастворимые или нерастворимые соединения в ходе пробоподготовки в тех или иных растворителях. Подготовка эталонных растворов тех же металлов в используемых растворителях и расчёт констант растворимости позволяет получить уточнённые данные, отражающие соотношения количеств элементов независимо от

растворимости в заданных условиях. Однако данный подход накладывает ряд ограничений на условия проведения эксперимента, несоблюдение которых приводит к значительному снижению сходимости результатов.

Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой позволяет получать результаты с высокой точностью и воспроизводимостью. Однако может наблюдаться присутствие нелинейного фона, величина которого зависит от ряда факторов, в том числе – износа аппаратуры, что и было выявлено в ходе измерений. Данное явление значительно снижает точность метода, порождая ложные сигналы, соответствующие элементам, не входящим в состав образца, либо искажающие аналитический сигнал обнаруживаемых элементов, что приводит к повышению погрешности до 15–20%.

Атомно-эмиссионная спектрометрия посредством лазерной абляции (ЛАЭС) – метод с высоким нижним пределом обнаружения элементов ввиду большого количества вторичных сигналов, достигающих по величине до 60% от значения аналитического сигнала. Также, в научной литературе мало информации о возможности количественного определения металлов, входящих в состав образцов, изучаемых в рамках данной работы. В связи с этим были проведены дополнительные расчёты, позволившие получить воспроизводимые результаты с погрешностью, не превышающей 5%.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что наиболее точными методами, позволяющими одновременно определять соотношения металлов в ИМС состава  $\text{La}(\text{Ni},\text{Al})_5$  являются сканирующая электронная микроскопия, дополненная электронно-зондовым микроанализом и графической обработкой изображений, а также ЛАЭС с применением расчётного программного обеспечения. Данные методы позволили получить численные соотношения алюминия и лантана, наиболее близкие к предполагаемым, для образцов  $\text{LaNi}_{4.55}\text{Al}_{0.45}$ ,  $\text{LaNi}_{4.05}\text{Al}_{0.95}$ ,  $\text{LaNi}_{4.25}\text{Al}_{0.75}$ ,  $\text{LaNi}_{4.45}\text{Al}_{0.55}$ ,  $\text{LaNi}_{4.6}\text{Al}_{0.4}$ ,  $\text{LaNi}_{4.15}\text{Al}_{0.85}$ ,  $\text{LaNi}_{4.35}\text{Al}_{0.65}$ ,  $\text{LaNi}_{3.95}\text{Al}_{1.05}$  (образцы 0–7 на рисунке).

Из упомянутых методов, наиболее экспрессным (с учётом пробоподготовки) является ЛАЭС, что делает его наиболее предпочтительным для дальнейшего применения при

определении состава подобных интерметаллических соединений.

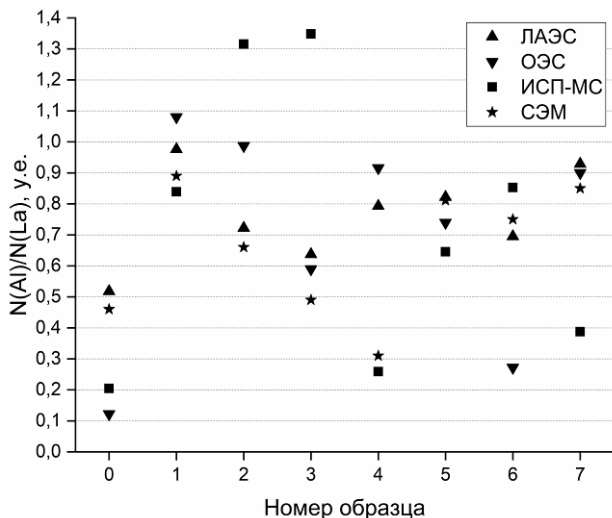


Рис. Соотношение алюминия и лантана, полученное различными методами для образцов интерметаллидов  $\text{La}(\text{Ni},\text{Al})_5$

*Работа выполнена в рамках Госзадания (№ 124013000692-4) и при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (Соглашение № 075-15-2022-1126).*

1. Tarasov B., Arbuzov A., Mozhzhukhin S., Volodin A., Fursikov P., Davids M.W., Adeniran J., Lototsky M. Metal hydride hydrogen storage (compression) units operating at near-atmospheric pressure of the feed  $\text{H}_2$  // *Inorganics*. 2023. Vol. 11. Art. ID 290.

2. Volodin A.A., Lapshin A.N., Yakushin I.O., Tarasov B.P. Advanced Materials for Metal Hydride Power Sources // *High Energy Chemistry*. 2023. V. 57. P. S370–S374.

3. Kazakov A.N., Blinov D.V., Bodikov V.Y., Mitrokhin S.V., Volodin A.A. Hydrogen storage and electrochemical properties of annealed low-Co  $\text{AB}_5$ -type intermetallic compounds // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2021. V. 46. P. 13622–13631.

# РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТАЛЛОГИДРИДНЫХ СПЛАВОВ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКАХ ТОКА

Свеженцева А.Ю.<sup>2</sup>, Казаков А.Н.<sup>1</sup>, Блинов Д.В.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Объединенный институт высоких температур РАН

<sup>2</sup> Национальный исследовательский университет "МЭИ"

Использование химических источников тока, в которых анодом является водородный металлгидридный (МГ) электрод, в сочетании с ВИЭ является многообещающим решением проблемы перехода к нетрадиционной энергетике. Совершенствование составов интерметаллических сплавов (ИМС), используемых в качестве анодных электродов в таких устройствах, способствует развитию МГ источников тока. Целью настоящей работы является разработка и исследование МГ сплавов АВ<sub>5</sub> и АВ<sub>2</sub> типа, а также изучение влияния составов и соотношений компонентов соединений на электрохимические характеристики.

Наиболее перспективным видом МГ материалов являются ИМС. Они состоят из двух и более металлов, каждый из которых оказывает влияние на различные характеристики сплава. Структурную схему можно представить в виде АхВуНz, в которой металлы группы А образуют сильные водородные связи и являются стабильными гидридами (La, Ce, Mm, Ti, Zr, V, Mg), металлы группы В слабо связывают водород и являются, обычно, металлами переходных групп (Fe, Co, Ni, V, Mn, Cr и т.д.), Н- водород. Наиболее применимыми на практике оказались следующие соотношения АхВу: АВ<sub>5</sub>, АВ<sub>2</sub>, АВ. Эти типы ИМС демонстрируют хорошие потребительские характеристики, аккумулирующую способность около 2 мас.%, рабочие температуры от -50 до 200 °С [1, 2].

В настоящее время наиболее подходящими для использования в качестве анодных электродов в МГ топливных элементах и аккумуляторах являются материалы типа АВ<sub>2</sub> (TiMn<sub>2</sub>) и АВ<sub>5</sub> (LaNi<sub>5</sub>/MmNi<sub>5</sub>). Данные сплавы обладают высокой

электрохимической активностью, циклической стабильностью и высокой кинетикой активации. Несмотря на данные преимущества, перед учеными стоят задачи повышения электрохимической емкости (плотности энергии) и снижения веса и стоимости ИМС за счет разработки сплавов новых пропорциональных и качественных составов.

Наиболее важной технологией улучшения характеристик МГ сплава является мультитегирование. Данная технология позволяет повышать емкость, срок службы, устойчивость к перезаряду, а также экологичность и экономичность готового устройства. Для улучшения электрохимических характеристик сплава  $\text{LaNi}_5$  применяется частичное замещение La и Ni на другие элементы и соединения, которые встраиваются в кристаллическую решетку, не меняя структуры металлгидрида. Например, частичная замена La на Ce является достаточно эффективной и приводит к улучшению разрядного потенциала сплава  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Ni}_5$ . La может быть замещен на мишметалл Mm, представляющий собой смесь редкоземельных элементов (La, Ce, Pr, Nd), а Ni на Co, Mn, Al, Fe, Cr, Sn и другие металлы. Различные сочетания и пропорции элементов в сплаве могут значительно влиять на емкость и электрохимическую кинетику соединения. В соединениях типа  $\text{AB}_5$  элементы группы А (La, Ce, Pr и Nd) способны к образованию стабильного гидрида и отвечают за сорбцию водорода. От состава этой группы зависит циклическая стабильность емкости и, по большей части, стоимость сплава. Элементы группы В имеют различное назначение, так, например, Ni обеспечивает каталитическую активность электрохимического процесса, Co, Mn и Sn влияют на поверхностную активность сплава, а Al и Fe обладают антикоррозионным эффектом [3].

В ИМС  $\text{AB}_2$  типа в качестве металлов группы А зачастую используются Ti и Zr в различных соотношениях, для группы В - V, Co, Cr, Mn, Fe, Ni и т. д. Из экспериментальных данных известно, что увеличение содержания Ti приводит как к увеличению равновесного давления, улучшению производительности при высоких плотностях тока, так и к ухудшению активации. При этом повышение концентрации циркония способствует образованию более стабильного гидрида,

соответственно и равновесное давление будет ниже. Важную роль играет стоимость металлов, входящих в состав сплава. Технология получения чистого Zr является трудоемкой и соответственно дорогостоящей. В качестве замещающих элементов группы В большое влияние оказывает Ni, являющийся эффективным катализатором, способным в значительной степени улучшать электрохимические характеристики сплава. V способен оказывать сильное влияние на образование более стабильных гидридов, повышая тем самым максимальную водородоемкость и улучшая активацию сплава [4].

В ходе работы были разработаны и исследованы сплавы АВ<sub>5</sub> и АВ<sub>2</sub> типов.

Исследуемые сплавы АВ<sub>5</sub>-типа:

La<sub>0.8</sub>Ce<sub>0.2</sub>Ni<sub>4</sub>Co<sub>0.4</sub>Mn<sub>0.3</sub>Al<sub>0.3</sub> (АВ<sub>5</sub>-1) – данный сплав был взят за исходный, относительно которого было выявлено влияние замещающих элементов на электрохимические характеристики.

La<sub>0.6</sub>Ce<sub>0.2</sub>Nd<sub>0.2</sub>Ni<sub>4</sub>Co<sub>0.4</sub>Mn<sub>0.3</sub>Al<sub>0.3</sub> (АВ<sub>5</sub>-2) – сплав частичного замещения лантана неодимом. Элементы группы «А» в ИМС отвечают за образование стабильного гидрида. Частичное замещение La на Nd теоретически повлияет на основные электрохимические свойства – максимальную разрядную емкость и циклическую стабильность электрода.

La<sub>0.6</sub>Ce<sub>0.2</sub>Nd<sub>0.2</sub>Ni<sub>3.8</sub>Co<sub>0.4</sub>Mn<sub>0.3</sub>Al<sub>0.3</sub>Cr<sub>0.2</sub> (АВ<sub>5</sub>-3) – Частичная замена в сплаве АВ<sub>5</sub>-2 Ni на Cr исходя из литературного обзора способно влиять на коррозионную стойкость образца, с электрохимической точки зрения это приведет к повышению циклической стабильности.

Исследуемые сплавы АВ<sub>2</sub>-типа:

Zr<sub>0.65</sub>Ti<sub>0.35</sub>Ni<sub>1.3</sub>V<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.2</sub>Co<sub>0.1</sub>Al<sub>0.1</sub> (АВ<sub>2</sub>-1) – исходя из литературного обзора были выбраны сплавы содержащие в разных пропорциях Ni, V и Mn. Ожидается, что данный ИМС будет иметь хорошие показатели производительности при высоких плотностях тока, а также обладать высокой циклической стабильностью.

Zr<sub>0.65</sub>Ti<sub>0.35</sub>Ni<sub>1.1</sub>V<sub>0.3</sub>Mn<sub>0.3</sub>Co<sub>0.1</sub>Al<sub>0.1</sub> (АВ<sub>2</sub>-2) – в данном сплаве частичное замещение Ni на V и Mn повлияет на кинетику активации и максимальную разрядную емкость.

**Результаты электрохимического анализа**

Сплав	Цикл активации	Максимальная разрядная емкость (мАч/г)	HRD при $i=1000$ (мА/г), %	Потеря емкости после 100 циклов, %
AB <sub>5</sub> -1	2	321	89,3	36,1
AB <sub>5</sub> -2	2	308	76,3	7,8
AB <sub>5</sub> -3	3	290	77,5	22,7
AB <sub>2</sub> -1	10	271	39,8	19,5
AB <sub>2</sub> -2	15	312	12,2	1,3

Исходя из экспериментальных данных наиболее перспективными для использования в МГ топливном элементе в зависимости от условий эксплуатации можно считать электроды на основе сплавов AB<sub>5</sub>-1 (La<sub>0,8</sub>Ce<sub>0,2</sub>Ni<sub>4</sub>Co<sub>0,4</sub>Mn<sub>0,3</sub>Al<sub>0,3</sub>), AB<sub>5</sub>-2 (La<sub>0,6</sub>Ce<sub>0,2</sub>Nd<sub>0,2</sub>Ni<sub>4</sub>Co<sub>0,4</sub>Mn<sub>0,3</sub>Al<sub>0,3</sub>). Электроды на основе сплава AB<sub>2</sub>-2 (Zr<sub>0,65</sub>Ti<sub>0,35</sub>Ni<sub>1,1</sub>V<sub>0,3</sub>Mn<sub>0,3</sub>Co<sub>0,1</sub>Al<sub>0,1</sub>) также являются перспективными, однако нуждаются в доработке производительности при высоких плотностях тока.

1. Тарасов Б.П., Бурнашева В.В., Лотоцкий М.В., Яртысь В.А. Методы хранения водорода и возможности использования металлгидридов. // Международный научный журнал Альтернативная энергетика и экология. 2005. № 12(32). С. 14-37.

2. Chris Drawer, Jelto Lange, Martin Kaltschmitt, Metal hydrides for hydrogen storage – Identification and evaluation of stationary and transportation applications. // Journal of Energy Storage. 2024. V. 77. P. 109988.

3. Liu Y., et al., Advanced hydrogen storage alloys for Ni/MH rechargeable batteries. // Journal of Materials Chemistry. 2011. V. 21(13). P. 4743-4755.

4. Zhu Y.F., et al. Phase structure, crystallography and electrochemical properties of Laves phase compounds Ti<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>V<sub>1.6</sub>Mn<sub>0.8</sub>-xMxNi<sub>0.6</sub> (M=Fe,Al,Cr,Co). // International Journal of Hydrogen Energy. 2001. V. 26. P. 807-816.



# РАЦИОНАЛЬНЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ Pd-СОДЕРЖАЩЕГО UiO-66 В РЕАКЦИЯХ ГИДРИРОВАНИЯ МАГНИЯ И НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Сидоров В.Л., Баймуратова Р.К., Можжухин С.А., Дорохов В.Г.,  
Джардималиева Г.И.

ФИЦ Проблем химической физики и медицинской химии РАН

Металл-органические каркасные структуры (MOFs) это пористый подкласс координационных сетей, структура которых состоит из ионов или кластеров металлов связанных между собой органическими лигандами, часто называемыми линкерами [1]. Некоторые представители этого класса соединений имеют высокоупорядоченную кристаллическую структуру с высокими значениями удельной поверхности. Возможность тонкой настройки размера и формы каналов пористой структуры, химической стабильности и сродства к определенным видам молекул обуславливают перспективы широкого практического применения, например, для разделения и хранения газов, разделения и тонкой очистки веществ, в создании сенсорных материалов, а также в каталитических целях [2]. Работы в области применения MOFs в качестве гетерогенных катализаторов уже показали весьма обнадеживающие результаты, в частности для процессов прямого окисления метана, в реакциях цианосилилирования, окисления, альдольной конденсации и переэтерификации. Чаще всего MOFs используются как катализаторы с активными центрами на неорганических вторичных блоках координационного полимера или как каталитическая подложка, функционализированная молекулярными каталитическими комплексами или наночастицами других переходных металлов. Комбинирование нескольких металлов в структуре часто приводит к неаддитивному увеличению активности или, другими словами, к синергетическим эффектам [3].

UiO-66 это MOF состоящий из кластеров  $Zr_6O_4(OH)_4$  соединенных терефталатными линкерами, известный своей

высокой химической и термической стабильностью и исключительной стойкостью к высокому внешнему давлению [4]. Использование высококипящих полярных растворителей в синтезе, таких как ДМФА, и кислотных модуляторов (HCl, HBr) несет в себе проблемы экологичной безопасности синтеза UiO-66 и сдерживает потенциал повсеместного его применения. Ранее нами был предложен быстрый и экологически безопасный подход к получению высокопористого UiO-66 ( $S_{\text{ВЕТ}} \sim 900 \text{ м}^2/\text{г}$ ) [5; 6]. Предложенная концепция получения циркониевых мезопористых металл-органических каркасов заключалась в проведении обменной реакции с участием полиядерного комплекса  $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{CH}_3\text{COO})_{12}$ . Преимуществом предложенного подхода является отказ от координирующих растворителей и высокой температуры синтеза. Использование в качестве неорганического блока предсинтезированного оксогидрокарбоксилатного комплекса Zr(IV) позволяет получать структуру с заданным строением. Полученный таким способом UiO-66 может быть использован в качестве носителя-стабилизатора каталитически активных частиц палладия. Каталитическая активность и селективность Pd/UiO-66 были исследованы нами в ряде важнейших промышленных реакций, таких как гидрирование фенилацетилена, аллилового спирта и п-нитрохлорбензола [5; 6].

В данной работе мы сообщаем о принципиальной возможности использования, модифицированного палладием циркониевого метал-органического каркаса Pd/UiO-66 ( $S_{\text{ВЕТ}} \sim 476 \text{ м}^2/\text{г}$ ) в качестве катализатора процесса абсорбции/десорбции водорода чистым магнием.

Следует отметить, что магний, как один из самых распространенных элементов в земной коре (2,35% масс. земной коры), к тому же обладающий высокой теоретической ёмкостью хранения водорода (7,6% масс.) считается перспективной основой для создания материалов хранения водорода [7]. Гидрид магния ( $\text{MgH}_2$ ) может быть использован также в качестве сырья генераторов водорода гидролизного типа, в которых водород будет выделяться в результате реакции между водой ( $\text{H}_2\text{O}$ ) и  $\text{MgH}_2$  [8]. Однако, как показывают исследования, чистый магний в качестве материала для хранения водорода демонстрирует

плохие кинетические характеристики в процессах абсорбции/десорбции водорода из-за (1) наличия оксидной пленки на его поверхности, (2) медленной скорости диффузии водорода в объеме  $MgH_2/Mg$ , (3) высокой термодинамической стабильности связи  $Mg-H$ . Улучшить кинетику абсорбции/десорбции водорода и снизить температуру процесса можно добавлением катализаторов или легированием  $Mg$  другими элементами ( $V$ ,  $Co$ ,  $Zr$ ,  $Ti$ ,  $Nb$ ,  $Mo$ ,  $Ni$  и т.д.).

Состав, структура и физико-химические свойства  $UiO-66$ , модифицированного  $Pd$ , были изучены с использованием элементного анализа, ИК-спектроскопии, ПЭМ, термогравиметрического и рентгеновского дифракционного анализов. Удельная площадь поверхности и распределение пор по размерам были оценены с использованием низкотемпературной адсорбции азота. Было показано, что гидрирование приводит к образованию фазы  $\beta-MgH_2$  с тетрагональной кристаллической структурой типа рутила, а скорость реакции гидрирования/дегидрирования увеличивается в несколько раз по сравнению с  $Mg$  без добавок.

Основные характеристические полосы в ИК спектре  $Pd/UiO-66$  соответствуют ранее опубликованным данным. Но следует отметить, что ИК-спектр содержал полосу поглощения слабой интенсивности в области  $1694-1710\text{ см}^{-1}$ , которая соответствует колебаниям растяжения карбоксильной группы в ароматических кислотах. Появление такой полосы можно объяснить наличием дефектов «свисшего» линкера в полученной структуре, а также возможностью неполной замены модулятора уксусной кислоты, приводящей к появлению «свисших» ацетатных остатков. В этом случае терефталевая кислота не связывает два неорганических блока у  $MOFs$ , а присоединяется только к одному, «болтаясь» между звеньями, оставляя неорганический элемент координационно ненасыщенным. Наличие дефектов в структуре  $UiO-66$ , как правило, повышает каталитическую активность материала, поскольку образование координационно ненасыщенных участков  $Zr^{4+}$ , а также гидролизованного  $(HO)-Zr-(OH)$  позволяет рассматривать неорганические узлы как центры Льюиса/Бренстеда.

Показано, что введение катализатора Pd/UiO-66 ( $\leq 0,18$  мас.% по отношению к металлическому Pd) приводит к значительному улучшению кинетики как гидрирования, так и дегидрирования. При введении 10 масс. % Pd/UiO-66, константы скорости абсорбции и десорбции  $H_2$  увеличиваются в 7,6 и 5,2 раза соответственно.

*Работа выполнена по темам гос. заданий № 124013000757-0 и 124013000722-8.*

1. Batten S.R. et al. Terminology of metal–organic frameworks and coordination polymers (IUPAC Recommendations 2013)// Pure Appl. Chem. 2013. V.85, № 8. P. 1715-1724.

2. Zavyalova A.G. et al. Large MOFs: synthesis strategies and applications where size matters // J. Mater. Chem. A. 2021. V.9, №.45. P. 25258-25271.

3. Huang Y.-B., Liang J., Wang X.-S., Cao R. Multifunctional metal–organic framework catalysts: synergistic catalysis and tandem reactions//Chem. Soc.Rev. 2017. V. 46, №. 1. P. 126-157.

4. Ahmadijokani F. et al. UiO-66 metal–organic frameworks in water treatment: A critical review // Prog. Mater. Sci. 2022. V. 125. P. 100904.

5. Baimuratova R.K. et al. Synthesis and Catalytic Activity in the Hydrogenation Reaction of Palladium-Doped Metal-Organic Frameworks Based on Oxo-Centered Zirconium Complexes// J. Compos. Sci. 2022. V. 6, No. 10. P. 299.

6. Andreeva A.V. et al. Rational Synthesis of UiO-66 and its Application in the Hydrogenation Reaction of p-Chloronitrobenzene // Eurasian Journal of Chemistry. 2024. 10.31489/2959-0663/3-24-10

7. Lyu J., Lider A., Kudiiarov V. Using Ball Milling for Modification of the Hydrogenation/Dehydrogenation Process in Magnesium-Based Hydrogen Storage Materials: An Overview // Metals. 2019. Vol. 9, No. 7. P. 768.

8. Tarasov B.P. Metal-hydride accumulators and generators of hydrogen for feeding fuel cells // Int. J. Hydrog. Energy. 2011. Vol. 36, №1. P. 1196-1199.

# НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИЙ ГРАФЕНОПОДОБНЫЙ МАТЕРИАЛ В ГИДРИРОВАНИИ НИТРОБЕНЗОЛА

Магдалинова Н.А.<sup>1</sup>, Арбузов А.А.<sup>2</sup>, Ключев М.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Ивановский государственный университет

<sup>2</sup>ФИЦ Проблем химической физики и медицинской химии РАН

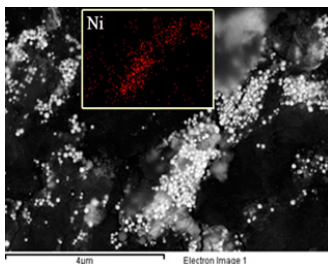
Каталитическое гидрирование нитросоединений молекулярным водородом является одним из важных процессов в современной органической химии. Анилин – простейший представитель класса первичных ароматических аминов, как правило, используется в качестве промежуточного продукта в синтезе более сложных соединений в производстве красителей, гербицидов, лекарственных средств, добавок к топливам и маслам, полимеров, упаковочных и строительных материалов и т.д. Среди катализаторов гидрирования ароматических нитросоединений выделяются активированные угли, содержащие палладий. Они широко используются в лабораторной практике при невысоких температурах и давлении водорода. Однако их недостатками являются высокая стоимость и низкая стабильность в ходе жидкофазного гидрирования.

В данной работе в качестве катализатора гидрирования нитробензола использовали никельсодержащий графеноподобный материал (Ni/ГПМ) с массовым содержанием металла 20%, который был получен одновременным восстановлением смеси оксида графита и ацетата никеля в потоке водорода и представляет собой наночастицы никеля размером 50–100 нм, равномерно распределенные на поверхности графеноподобного материала (рис. 1). Элементный анализ Ni/ГПМ (табл.) показывает, что количество никеля, закрепленного на носителе, соответствует расчетному.

*Таблица.*

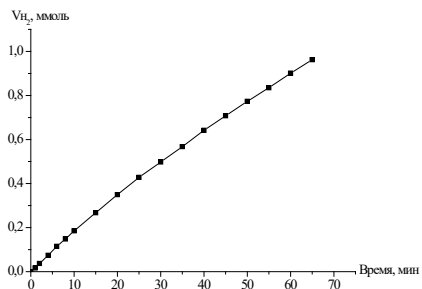
**Результаты элементного анализа**

Элемент	C	H	O	Ni
мас. %	62.1	2.1	16.1	19.7



*Рис. 1. СЭМ-изображение 20 мас. % Ni/ГПМ*

Навеску 30 мг Ni/ГПМ предварительно активировали в токе водорода при температуре 200–215 °С в течение 30 мин, затем вносили в стеклянный термостатируемый реактор под слой этанола (10 мл). Далее в реактор вносили нитробензол (1 ммоль) и вели гидрирование в мягких условиях ( $T = 25\text{ °C}$ ,  $P_{H_2} = 0.1\text{ МПа}$ ) при постоянном перемешивании со скоростью, достаточной для протекания процесса в кинетической области (рис. 2). Константа скорости реакции гидрирования нитробензола составила  $0.594\text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$ .



*Рис. 2. Начальный участок кинетической кривой реакции гидрирования нитробензола на 20 мас. % Ni/ГПМ*

Таким образом, Ni/ГПМ оказался каталитически активным в гидрировании нитробензола и может быть использован в качестве катализатора гидрирования ароматических нитросоединений.

*Работа выполнена в рамках гос. задания № 124013000692-4.*

## ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕРОДА И ВОДОРОДА МЕТОДОМ ПИРОЛИЗА МЕТАНА В КЕРАМИЧЕСКОЙ ТРУБЕ

Гальцов-Циенциала М.С.<sup>1,2</sup>, Дудолодов А.О.<sup>2</sup>, Григоренко А.В.<sup>2</sup>,  
Власкин М.С.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Московский авиационный институт МАИ

<sup>2</sup> Объединенный институт высоких температур ОИВТ РАН

Область применения технического углерода довольно обширна и разнообразна: энергетика, медицина, электроника, карандашная промышленность, а также авиастроение. В авиации углерод может применяться не только для создания шин для шасси, но и при использовании конструкционных материалов, сформированных из углепластиков. Благодаря высокой удельной прочности и жесткости, углепластики являются одними из главных материалов при авиастроении.

Одним из методов получения технического углерода является пиролиз метана. Разложение природного газа при высоких температурах дает водород, который может быть использован в энергетике или в транспортном секторе, и твердый углерод, образующийся в виде сажи. При пиролизе метана получаемый технический углерод довольно чистый. Из уравнения реакции  $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}\downarrow + 2\text{H}_2\uparrow$  видно, что получение водорода происходит без образования диоксида углерода  $\text{CO}_2$ .

В экспериментах по пиролизу метан подавался в керамическую трубу, проходил через горячую зону и разлагался на водород и твердый углерод. При очистке трубы выделяются два типа углеродных структур: тонкая пленка на стенках трубы в горячей зоне, размер частиц которой варьируется от 4.5 до 19 мкм, и мелкодисперсная сажа, частицы которой получают сферической формы и их размер варьируется от 150 до 700 нм. В зависимости от изменения температуры и скорости газового потока меняется не только количество образующейся сажи, но и объемное содержание водорода на выходе из трубы. Так при 1000 °С выход водорода при расходе метана 1 л/мин составляет 28.24 об.%, а при температуре 1200 °С с тем же расходом метана выход водорода составляет уже 92.74 об.%. Таким образом,

объемное содержание водорода в продуктах пиролиза строго определяется температурой процесса.



# КОМПОЗИТНЫЕ КАТОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ БИНАРНЫХ ГИДРОКСИДОВ ДЛЯ ЩЕЛОЧНЫХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА

Якушин И.О., Володин А.А.

ФИЦ Проблем химической физики и медицинской химии РАН

Щелочные источники тока (никель-железные, никель-кадмиевые, никель-металлогидридные) получили широкое распространение и используются в различных сферах деятельности человека. Они обладают высокой энергоэффективностью, низкой себестоимостью и могут работать в широких диапазонах температур. В качестве рабочего материала катода в щелочных источниках тока достаточно часто используют гидроксид никеля благодаря его низкой стоимости. При обычных условиях синтеза гидроксида никеля образуется его  $\beta$ -форма, которая имеет упорядоченную слоистую структуру. Другая  $\alpha$ -форма имеет лучшие электрохимические характеристики, однако является нестабильной [1]. Для повышения стабильности  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> и увеличения катодной емкости можно частично заместить ионы никеля в решетке гидроксида ионами других металлов (например, Al, Co, Zn) [2–4]. Кроме того, гидроксид никеля имеет низкую электропроводность. Для улучшения электропроводности можно использовать добавки углеродных наноматериалов (нанотрубки, нановолокна, графеноподобный материал), поскольку они имеют протяженную структуру, хорошую тепло- и электропроводность, большую удельную поверхность и устойчивость к окислению [5].

*Синтез NiX(OH)<sub>n</sub>-УНТ композитов (X = Al, Co, Zn)*

Композиты синтезировали согласно следующей методике: к смеси Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>\*6H<sub>2</sub>O и гидратированной соли нитрата металла (Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>\*9H<sub>2</sub>O, Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>\*6H<sub>2</sub>O или

$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ) приливали рассчитанное количество дистиллированной воды. Углеродные нанотрубки ( $D_{cp} = 1-5$  нм,  $S_{уд} = 550$  м<sup>2</sup>/г), полученные каталитическим пиролизом метана, суспендировали в рассчитанном количестве  $NH_3 \cdot H_2O$ , затем по каплям добавляли к раствору солей при нагревании и постоянном перемешивании на магнитной мешалке. Осадок сушили лиофильно, затем прокаливали на воздухе при 200°C в течение 8 часов, промывали на фильтре Шотта дистиллированной водой до нейтральной среды. Высушивали на воздухе при 80°C в течение 8 часов. Были получены композиты с содержанием X – 3, 5, 7 и 10 масс.%. Содержание УНТ во всех образцах составляло 5 масс. %.

#### *Исследование удельной емкости электродов*

В качестве рабочего материала анода использовали ИМС АВ<sub>5</sub>-типа. В качестве рабочего материала катода использовали смесь полученного композита (рабочий материал электрода) и 5%-ную водную суспензию ПТФЭ (связующее). Для формирования электродов к навескам рабочих материалов добавляли водную суспензию ПТФЭ и перемешивали до пастообразного состояния. Полученную пасту наносили между двумя пластинами из пеноникеля, высушивали при 80°C в течение 1 часа и запрессовывали при 5 МПа в течение 2 минут. Готовые электроды помещали в электрохимическую ячейку и заливали электролитом (9М КОН). Измерения проводили в трехэлектродной ячейке на потенциостате Ellins P-20X8 в режиме программатора. В качестве электрода сравнения использовали ртутно-оксидный электрод.

Как показали электрохимические измерения (Рис. 1), максимальные показатели удельной емкости достигаются для композитов, содержащих 10 масс.% Al ( $192,7 \pm 0,4$  мАч/г), 7 масс.% Со ( $173,7 \pm 0,3$  мАч/г) и 10 масс.% Zn

( $163,9 \pm 0,3$  мАч/г). Во всех композитах получена  $\alpha$ -фаза  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , что подтверждается результатами ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа. Все полученные композиты превосходят по удельной емкости контрольный образец, не содержащий других металлов и УНТ ( $127,9 \pm 0,3$  мАч/г).

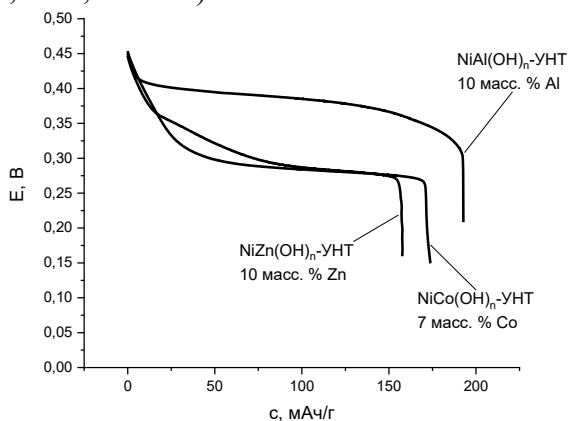


Рис. 1. Разрядные кривые композитов, 50 мА/г

Проведено исследование циклической стабильности полученных композитов с максимальной удельной емкостью. Для образца, содержащего Al, наблюдается снижение удельной емкости на 55% за 50 циклов и на 67% за 100 циклов. Образцы, содержащие Co и Zn, показывают увеличение удельной емкости на 12% за 50 циклов, на 21% за 100 циклов и на 28% за 50 циклов, на 36% за 100 циклов, соответственно (Рис. 2).

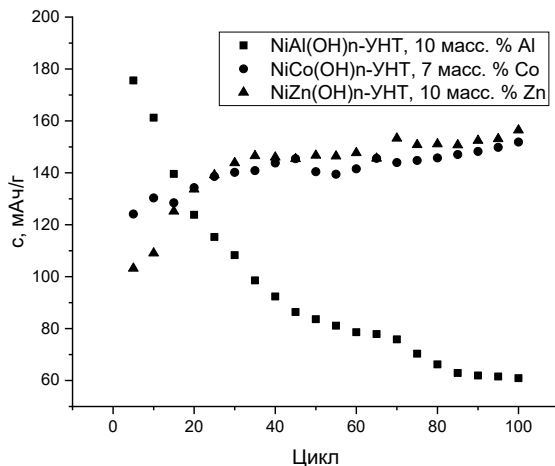


Рис. 2. Циклическая стабильность композитов, 50 мА/г

Композиты, содержащие добавки других металлов обладают более высокой удельной емкостью по сравнению с чистым гидроксидом никеля, что достигается за счет стабилизации  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub>. При этом максимальное значение удельной емкости получено при добавлении Al, однако при циклировании происходит превращение в  $\beta$ -фазу гидроксида никеля, сопровождающееся значительным понижением удельной емкости. Композиты, содержащие Co и Zn, обладают улучшенными электрохимическими характеристиками и сохраняют их при циклировании, что делает их перспективным материалом катода щелочных источников тока.

*Работа выполнена в рамках Госзадания (№ 124013000692-4) и при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (Соглашение № 075-15-2022-1126).*

1. Young K.-H., Wang L., Yan S., Liao X, Meng T., Shen H., Mays W.C. Fabrications of High-Capacity Alpha-Ni(OH)<sub>2</sub> // Batteries. 2017. V. 3. No. 1. Art ID 6.

2. Pan T., Wang J.M., Zhao Y.L., Chen H., Xiao H.M., Zhang J.Q. Al-stabilized  $\alpha$ -nickel hydroxide prepared by electrochemical impregnation // *Mater. Chem. Phys.* 2003. V. 78. P. 711–718.

3. Xue J., Ma W., Zhang F., Wang M., Cui H. Construction of cobalt substituted  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> hierarchical nanostructure from nanofibers on nickel foam and its electrochemical performance // *Solid State Ionics*. 2015. V. 281. P. 38–42.

4. You Z., Shen K., Wu Z., Wang X., Kong X. Electrodeposition of Zn-doped  $\alpha$ -nickel hydroxide with flower-like nanostructure for supercapacitors // *Applied Surface Science*. 2012. V. 258. P. 8117–8123.

5. Органические и гибридные наноматериалы: получение и перспективы применения: монография / под ред. В.Ф. Разумова и М.В. Ключева. – Иваново: Ив. гос. ун-т, 2017. –516 с.

## ФОРМИРОВАНИЕ УГЛЕРОД–МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ НА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛОГИДРИДОВ

Горячева Е.А.<sup>1,2</sup>, Клюев М.В.<sup>2</sup>, Володин А.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ФИЦ Проблем химической физики и медицинской химии РАН

<sup>2</sup>Ивановский государственный университет

Интерметаллические соединения (ИМС) широко используются как для обратимого хранения водорода, так и для электрохимических источников тока [1]. Образование гидридов ИМС сопровождается значительным искажением кристаллической решетки, что впоследствии несёт за собой изменение электрической проводимости и теплопроводности. Для улучшения электропроводности к интерметаллидам добавляют электропроводящие добавки – сажу, графит, порошки металлов [2]. Однако при механическом смешении компонентов, площадь контакта электропроводящей добавки и частицы металлгидрида имеет низкое значение и не позволяет достичь желаемого эффекта [3]. Для улучшения контакта между частицами можно прибегнуть к синтезу композитных материалов *in situ* методом химического осаждения углерода из газовой фазы на поверхности интерметаллических соединений. Полученные таким способом углеродные наноструктуры имеют большую адгезию с подложкой, в результате чего увеличиваются электро- и теплопроводности гидрида.

Каталитический синтез углеродных нановолокон (УНВ) осуществляли в горизонтальном трубчатом реакторе проточного типа при атмосферном давлении и температуре 700°C. Использовали рабочую смесь газов: Ar(30 мл/мин):H<sub>2</sub>(100 мл/мин):C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(50 мл/мин). Время синтеза варьировали от 1 мин до 10 мин. После проведения синтеза лодочку помещали в холодную зону реактора и остужали до комнатной температуры в атмосфере аргона.

В таблице 1 приведены результаты измерений массы образцов интерметаллидов после синтеза на их поверхности углеродных нановолокон.

Таблица 1

## Изменение массы образцов после синтеза УНВ

Образец	Время синтеза (мин)	$m_1$ (г)	$m_2$ (г)	$\Delta m$ (г)	$\Delta m$ (масс.%)
1	1	0,3006	0,2994	-0,0012	0,40
2	3	0,3000	0,3010	0,0010	0,30
3	5	0,3001	0,3027	0,0026	0,86
4	7	0,3001	0,3027	0,0026	0,86
5	10	0,3001	0,2984	-0,0017	0,56

Уменьшение массы образца 1 в процессе синтеза связано с удалением адсорбированных газов с поверхности интерметаллида, частичным восстановлением металлов и коротким временем синтеза, при котором незначительный прирост массы углерода не успел скомпенсировать потерю массы интерметаллида. Уменьшение массы образца 5 связано с потерями при переносе.

По данным окислительной термогравиметрии образцы окисляются неравномерно (рис. 1). На кривых ТГ у всех образцов наблюдаются 4 точки перегиба.

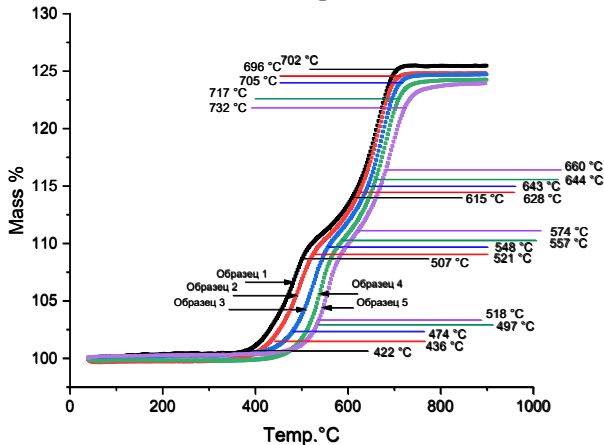


Рис. 1. Термограммы окисления образцов композитов

Мы полагаем, что при температуре  $\sim 400^{\circ}\text{C}$  начинают окисляться металлы на поверхности, у которых имеется доступ к кислороду. Затем окисляются углеродные нановолокна в

интервале 500–600°C. При этом угол наклона кривых уменьшается, образуя некое плато и набор массы замедляется за счет потери нановолокон. Далее ( $\geq 600^\circ\text{C}$ ) снова идет активное окисление оставшихся металлов. Следует отметить, что с увеличением времени синтеза УНВ окисление образцов смещается в более высокотемпературную область. Температуры окисления образцов в точках перегиба приведены в таблице 2.

Таблица 2

Температура образцов в точках перегиба кривых ТГ

№	Образец 1	Образец 2	Образец 3	Образец 4	Образец 5
1	422 °С	436 °С	474 °С	497 °С	518 °С
2	507 °С	521 °С	548 °С	559 °С	574 °С
3	615 °С	628 °С	643 °С	644 °С	660 °С
4	702 °С	696 °С	705 °С	717 °С	732 °С

Такая же картина наблюдается на кривых дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) (рис. 2).

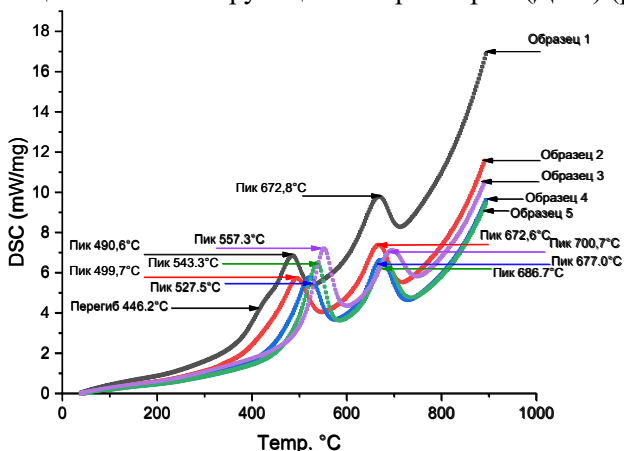


Рис. 2. ДСК кривые образцов композитов

У всех образцов отчетливо выражены два пика скорости окисления образцов. Оба пика можно отнести к окислению металлов до и после окисления углеродных нановолокон. При этом, с увеличением времени синтеза УНВ пики смещаются в



более высокотемпературную область. Значения температуры пиков окисления образцов приведены в таблице 3.

*Таблица 3*

**Температура пиков окисления образцов на кривых ДСК**

№	Образец 1	Образец 2	Образец 3	Образец 4	Образец 5
1	490 °С	500 °С	528 °С	543 °С	557 °С
2	673 °С	673 °С	677 °С	687 °С	700 °С

Увеличение времени синтеза нановолокон на поверхности интерметаллидов способствует образованию более стабильных и устойчивых к окислению композитов. Следует ожидать, что это позволит улучшить водородсорбционные и электрохимические характеристики углерод-металлических композитов.

*Работа выполнена в рамках Госзадания (№ 124013000692-4) и при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (Соглашение № 075-15-2022-1126).*

1. Tarasov B.P., Fursikov P.V., Volodin A.A., Bocharnikov M.S., Shimkus Y.Y., Kashin A.M., Yartys V.A., Chidziva S., Pasupathi S., Lototsky M.V. Metal hydride hydrogen storage and compression systems for energy storage technologies // International Journal of Hydrogen Energy. 2021. V. 46. P. 13647–13657.

2. Tarasov B.P., Arbuzov A.A., Volodin A.A., Fursikov P.V., Mozhzhuhin S.A., Lototsky M.V., Yartys V.A. Metal hydride – Graphene composites for hydrogen-based energy storage // Journal of Alloys and Compounds. 2022. V. 896. Art. ID 162881.

3. Volodin A.A., Lapshin A.N., Yakushin I.O., Tarasov B.P. Advanced Materials for Metal Hydride Power Sources // High Energy Chemistry. 2023. V. 57. P. S370–S374.

## ТЕПЛОЕМКОСТЬ ГИДРИДОВ КОБАЛЬТА

Усманов Р. И.<sup>1,2</sup>, Кулаков В.И.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Институт физики твёрдого тела РАН, Черноголовка*

<sup>2</sup> *Научно-исследовательский университет «Высшая школа экономики», Москва  
mephistomadjim@mail.ru*

При температурах 500–600 К растворимость водорода в низкотемпературной ГПУ фазе кобальта, помещенного в атмосферу  $H_2$ , монотонно увеличивается с давлением и достигает атомного отношения  $H/Co = x \approx 0.5$  при  $P = 6.5$  ГПа. При  $P \geq 7$  ГПа растворимость водорода скачком возрастает до  $x \approx 1$ , и образуется ГЦК фаза стехиометрического состава  $CoH$ .

Гидриды кобальта неустойчивы при нормальных условиях, что затрудняет их экспериментальное исследование. Быстрое охлаждение при высоком давлении водорода до температуры жидкого азота (закалка) позволяет сохранить синтезированные образцы в метастабильном состоянии и открывает возможности экспериментального исследования гидридов при атмосферном давлении.

Существенно продвинуться в исследовании термодинамических свойств гидридов кобальта можно, получив спектры плотности их фононных состояний  $g(E)$  из экспериментов по неупругому рассеянию нейтронов (НРН) при гелиевых температурах. Из спектра  $g(E)$  затем можно рассчитать температурную зависимость решеточной теплоемкости  $C_V(T)$  вплоть до очень высоких температур, наиболее интересных для термодинамики систем металл-водород, поскольку при этих температурах протекают фазовые превращения с участием гидридов.

Кристаллическая структура ГПУ и ГЦК гидридов кобальта изучалась ранее методом нейтронной дифракции. Исследование динамики решетки ГЦК- $CoH$  методом НРН, а также рассчитанный спектр  $g(E)$  плотности фононных состояний для ГЦК- $CoH$  приведены в работе [1].

В настоящей работе спектры оптических колебаний в закаленных образцах ГПУ- $\text{CoH}_x$  с  $x = 0.06, 0.091, 0.34$  и  $0.51$  были исследованы методом НРН при температуре  $5 \text{ K}$  с помощью нейтронного спектрометра IN1-BeF в Институте Лауэ-Ланжевена (Гренобль, Франция). Полученные НРН спектры были преобразованы в спектры  $g_{opt}(E)$  плотности фононных состояний, а спектры  $g_{ac}(E)$  акустических колебаний были рассчитаны в приближении DFT-GGA.

Проблема изучения термодинамических свойств гидридов кобальта усугубляется тем, что исследуемые образцы являются металлами, и у них имеется значительный электронный вклад в теплоемкость, который трудно оценить с хорошей точностью и трудно измерить экспериментально – нужны измерения на массивных образцах при гелиевых температурах.

Кобальт и его гидриды – ферромагнетики с точками Кюри много выше комнатной температуры. Расчеты DFT-GGA при  $T = 0 \text{ K}$  для всех ГПУ и ГЦК гидридов кобальта дали значения спонтанной намагниченности, близкие к экспериментальным из работы [2]. Эти расчеты также дали значения электронной плотности состояний на уровне Ферми, что позволило оценить электронный вклад  $C_{el}(T)$  в теплоемкость гидридов.

Добавлением к  $C_V(T) + C_{el}(T)$  поправки  $\Delta C_{PI}(T)$  – разности между  $C_R(T)$  и  $C_V(T)$  для исходного  $\text{Co}$ , была получена в некотором приближении температурная зависимость  $C_R(T)$  для гидридов кобальта.

Для проверки пригодности полученных спектров  $g(E)$  для термодинамических оценок были проведены калориметрические исследования теплоемкости ГПУ- $\text{CoH}_{0.51}$  и ГЦК- $\text{CoH}$  с помощью дифференциального сканирующего калориметра DSC-7 фирмы Perkin Elmer. Измерения теплоемкости  $C_R(T)$  проводились при атмосферном давлении в диапазоне температур  $130\text{--}190 \text{ K}$ . Нижняя граница температурного диапазона определялась возможностями прибора, а верхняя граница – началом выделения водорода из образцов. В пределах погрешности 5% калориметра DSC-7 температурные зависимости измеренных теплоемкостей  $C_R(T)$  не отличались от расчетных.

До настоящего времени спектры  $g(E)$  с точностью, достаточной для расчета температурных зависимостей

теплоемкости, были определены лишь для двух гидридов,  $\text{AlH}_3$  [3] и  $\text{MgH}_2$  [4].

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках проекта № 23-22-00361.*

1. V. E. Antonov et al., J. Alloys Compnd. **905**, 164208, **2022**
2. И.Т. Белаш и др., ФТТ **28**, 1317, **1986**
3. V.E. Antonov et al., J. Phys.: Condens. Matter **20**, 275204, **2008**
4. A.I. Kolesnikov et al., J. Alloys Compnd 509S, S599, **2011**

**Третья Всероссийская школа-семинар  
молодых ученых  
«ВОДОРОДНЫЕ ЭНЕРГОТЕХНОЛОГИИ С  
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТАЛЛОГИДРИДОВ»**

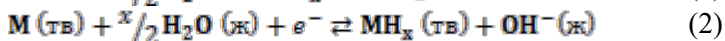
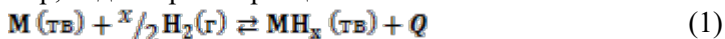
**ЛЕКЦИИ**

# ГАЗОФАЗНЫЕ ПРИЛОЖЕНИЯ МЕТАЛЛОГИДРИДОВ

Лотоцкий М.В.

ФИЦ Проблем химической физики и медицинской химии РАН

Приложения металлгидридов (МГ) используют обратимое взаимодействие с водородом гидридообразующих металлов, сплавов или интерметаллических соединений. Обратимый процесс образования/разложения МГ может быть осуществлен по двум механизмам. Первый (реакция (1)) включает взаимодействие исходного металла, сплава или интерметаллида с газообразным водородом. Второй механизм, соответствующий реакции (2), является электрохимическим гидрированием / дегидрированием, протекающим в электролите, например, в водном растворе щелочи:



где **M** – гидридообразующий металл, сплав или интерметаллид, **Q** – теплота реакции, выделяемая при прямом экзотермическом процессе (образование гидроида) либо поглощаемая при обратном эндотермическом процессе (разложение гидроида); индексы «ТВ», «Г» и «Ж» соответствуют агрегатному состоянию фазы реагента – твердой, газообразной и жидкой, соответственно.

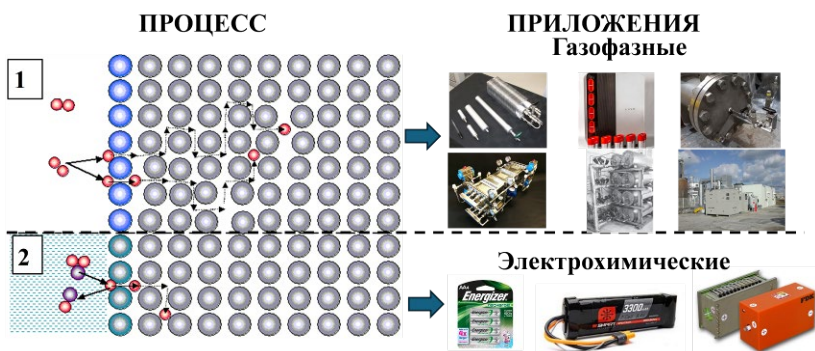


Рис. 1. Приложения металлгидридов

Реакции (1) и (2) являются обратимыми, и их направление можно изменять путем малых изменений внешних условий: температуры и давления водорода для реакции (1), температуры и электродного потенциала для реакции (2).

Соответственно, приложения МГ могут быть в общем случае классифицированы как газофазные (1) и электрохимические (2) [1–4]. Последние включают в себя никель–металлогидридные и воздушно–металлогидридные аккумуляторы, топливные элементы и т.п. и рассматриваются отдельно [5, 6].

Данная лекция рассматривает газофазные приложения преимущественно металлических МГ (гидридов внедрения), которые используют нижеследующие уникальные особенности реакции гидрирования/дегидрирования (1):

- Водород в виде атомов размещается в пустотах (междоузлиях) металлической матрицы исходного металла или сплава.

- Плотность упаковки атомов водорода в единице объема в 1,5–2 раза превышает плотность жидкого водорода.

- Быстрые и обратимые процессы связывания и выделения газообразного водорода.

- Чрезвычайно широкие диапазоны равновесных давлений водорода (от  $<1$  мбар до  $>1$  кбар при рабочих температурах от  $<0$  до  $\sim 300^\circ\text{C}$ ), зависящие от состава гидридообразующего сплава.

- Значительные тепловые эффекты  $Q$ , варьирующие от  $<25$  до  $>70$  кДж/моль  $\text{H}_2$ , зависящие от состава гидридообразующего сплава.

- 100% селективность реакции (1) по отношению к водороду.

- Существенные изменения объема металла/сплава при гидрировании/дегидрировании (эффекты дилатации).

- Эффекты, ассоциированные с неравновесным состоянием частиц газовой фазы при протекании реакций гидрирования/дегидрирования, включая высокую каталитическую активность МГ в реакциях переноса водорода.

Соответственно, существует целый ряд газофазных приложений МГ, включая нижеперечисленные и целый ряд других:

– Компактное, безопасное и технологически гибкое хранение водорода.

– Термосорбционные компрессоры водорода, не требующие движущихся частей.

– Эффективное управление тепловыми потоками, включая хранение и преобразование тепла, в том числе низкопотенциального ( $T < 150^{\circ}\text{C}$ ).

– Очистка водорода и его извлечение из газовых потоков в 1–2 стадии в мягких условиях.

– Геттеры и источники изотопов водорода низкого давления для вакуумно-плазменных технологий.

– Порошковая металлургия.

– Различные каталитические процессы.

Большая часть газофазных приложений МГ используется в технологиях хранения и преобразования энергии, включая водородные топливные элементы. Данные приложения позволяют объединить процессы компактного и безопасного хранения водорода и его подачи потребителю при утилизации низкопотенциального тепла, выделяемого в ходе работы других компонентов энергосистемы [7].

1. M.M.H. Bhuiya, A. Kumar, K.J. Kim, *Int. J. Hydrogen Energy* 40 (2015) 2231–2247.

2. N.A.A. Rusman, M. Dahari, *Int. J. Hydrogen Energy* 41 (2016) 12108-12126.

3. M. Hirscher, V.A. Yartys, M. Baricco, et al, *J. Alloys Comp.* 827 (2020) 153548.

4. M.V. Lototskyy, B.P. Tarasov, V.A. Yartys. *J. Energy Storage* 72 (2023) 108165.

5. V. Yartys, D. Noreus, M. Latroche, *Appl. Phys. A* 122 (2016) 43

6. A. El Kharbachi, E.M. Dematteis, K. Shinzato, et al, *J. Phys. Chem. C* 124 (14) (2020) 7599-7607.

7. M.V. Lototskyy, I. Tolj, L. Pickering, C. Sita, F. Barbir, V. Yartys, *Prog. Nat. Sci.* 27 (2017) 3–20



## ВОДОРОДНЫЕ И МЕТАЛЛОГИДРИДНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ: СПЕЦКУРС

Тарасов Б.П.

ФИЦ Проблем химической физики и медицинской химии РАН

В Комплексе лабораторий водородного материаловедения большое внимание уделяется подготовке кадров в области водородных технологий и водородного материаловедения: выполняются аспирантские и дипломные работы, читаются спецкурсы по водородной энергетике для студентов ФФФХИ МГУ им. М.В. Ломоносова, факультета физики ВШЭ и ФЭФМ ФМХФ МФТИ, аспирантов ФИЦ ПХФ и МХ РАН.

Разработан спецкурс «Водородные и металлгидридные технологии», целью которого является совершенствование или получение знаний, необходимых для профессиональной деятельности студентов, аспирантов и молодых ученых, специализирующихся в области водородных технологий. Обучающийся должен иметь фундаментальные знания по физике и химии.

Задачи дисциплины – ознакомление с историей, концепцией, составными частями водородной энергетике, изучение свойств, получения, очистки, транспортировки, использования, хранения водорода, ознакомление с элементами водородного материаловедения, рассмотрение проблем безопасности при работе с водородом, изучение газофазных приложений металлгидридов (хранение и термохимическое компримирование водорода, хранение и преобразование тепла, извлечение водорода из газовых потоков и его очистка), никель-металлогидридных перезаряжаемых источников тока, углеродных наноматериалов для водородной энергетике, ознакомление с современными физико-химическими методами аттестации и исследования, изучение проблем и перспектив коммерциализации водородной энергетике.

Спецкурс состоит из 15 разделов:

1. Водородная энергетика: история, концепции, составные части. Процессы и компоненты энерготехнологической цепочки.

Первичные источники энергии и энергоносители. Проблемы использования ископаемых топлив. Необходимость перехода к «безуглеродной» энергетике и водородные энерготехнологии как ее ключевой элемент. Концепция водородной энергетике, история возникновения, составные части, проблемы реализации. Водородные энерготехнологии, водородные топливные элементы. Национальные и международные программы.

2. Водород: свойства, получение, очистка, транспортировка, использование. Распространенность водорода на Земле и в Космосе. Строение атома и молекулы, изотопы, физические и химические свойства. Способы и масштабы получения водорода, методы выделения и очистки, способы хранения и транспортировки, области применения. Применение водорода как энергоносителя. Водородно-воздушный топливный элемент. Водородные энерготехнологии.

3. Производство водорода: существующие и перспективные способы. Паровая конверсия метана и природного газа. Газификация угля. Частичное окисление. Электролиз воды. Пиролиз. Биотехнологии.

4. Хранение и транспортировка водорода и связанные с ним вспомогательные технологии: Классификация методов хранения водорода. Основные параметры систем хранения водорода. Физические методы (газобаллонные и криогенные системы). Компримирование и ожижение водорода. Физико-химические (адсорбционные) методы. Основные понятия адсорбции. Методы определения удельной поверхности и количества адсорбированного газа. Сорбенты (цеолиты, клатраты, металлоорганические каркасные структуры, углеродные наноматериалы) и их характеристики.

5. Хранение водорода в химически связанном состоянии: Характеристики водородсодержащих соединений. Классификация по химической связи и структуре. Вещества, выделяющие водород при термическом разложении. Вещества, генерирующие водород при взаимодействии с водными растворами. Генераторы водорода термолизного и гидролизного типа. Методы определения количества и чистоты выделяющегося водорода. Преимущества и недостатки химических источников водорода.

6. Хранение водорода в виде металлгидридов и родственные приложения: Классификация гидридов. Обратимое и необратимое гидрирование. Структура гидридов. Кинетика и термодинамика процесса гидрирования. Химический анализ и волнометрическое измерение содержания водорода в гидридах. Гидриды сплавов и интерметаллических соединений. Особенности свойств металлгидридов и их практическое использование. Металлогидридные устройства (металлогидридные аккумуляторы водорода многократного действия, компрессоры водорода, тепловые насосы, датчики давления и температуры, системы извлечения и очистки водорода). Преимущества и недостатки металлгидридного способа. Металлогидридные энерготехнологии.

7. Водородные топливные элементы (ТЭ): типы и принципы работы. Щелочной ТЭ. ТЭ с протонно-обменной мембраной. Метанольный ТЭ. ТЭ на основе ортофосфорной кислоты. ТЭ на основе расплавленного карбоната. Твердотельный оксидный ТЭ. Проблемы производства и перспективы применения.

8. Применение водорода в промышленности: Производство аммиака. Нефтепереработка (гидрогенизация ненасыщенных углеводородов и гидросульфирование) и синтез метанола. Производство полупроводников. Металлургия и стекольная промышленность. Пищевая промышленность.

9. Водородные и металлгидридные энерготехнологии: Существующие примеры и перспективные области. Атомно-водородные, солнечно-водородные, ветро-водородные комплексы.

10. Водородное материаловедение: Взаимодействие водорода с конструкционными материалами и водородное охрупчивание. Водородная обработка материалов и гидридное диспергирование.

11. Проблемы безопасности при работе с водородом: Свойства водорода и связанные с ними проблемы безопасности. Взрывоопасность водорода: пределы воспламенения и цепные реакции. Особенности работы с газообразным и жидким водородом. Особенности работы с гидридами металлов. Особенности работы с баллонами высокого давления.

Стандарты и нормативы при работе с водородом. Правила безопасности работы с водородом.

12. Никель-металлогидридные перезаряжаемые источники тока: Принцип работы никель-металлогидридных перезаряжаемых источников тока. Устройство, технико-эксплуатационные характеристики. Преимущества и недостатки по сравнению с другими типами электрохимических батарей. Подходы к созданию Ni-MH батарей нового поколения.

13. Углеродные наноматериалы для водородной энергетики: Модификации углерода (графит, алмаз, фуллерен, нанотрубки, нановолокна, графен): синтез, свойства, применение. Графеноподобные наноструктуры. Металл-углеродные и металлогидрид-углеродные композиты. Примеры практического использования.

14. Современные физико-химические методы аттестации и исследования: Химический и фазовый анализы. Построение равновесных диаграмм систем гидридообразующих металлов и сплавов с водородом (изотермы, изобары, изохоры). Определение состава и структуры гидридов. Исследование кинетики обратимого взаимодействия водорода с металлами и сплавами. Исследование состояния поверхности. Знакомство с основными приборами физико-химического анализа.

15. Водородная энергетика: проблемы и перспективы коммерциализации. Анализ современного состояния. Достижения и разработки в области водородных и металлогидридных энерготехнологий. Водородные автомобили и заправочные станции. Проблемы коммерциализации. Существующие проекты и программы. Прогноз развития в России и мире.

Успешное освоение учебной дисциплины предполагает активное, творческое участие обучающегося на всех этапах ее освоения путем планомерной, повседневной работы. Обучающийся обязан посещать лекции и семинарские (практические) занятия, получать консультации преподавателя и выполнять самостоятельную работу.

В результате прохождения курса слушатель должен иметь следующие компетенции:

– знание составных частей водородной энергетики и путей решения возникающих проблем,

– знание физических и химических свойств водорода, существующих способов получения и применения водорода, новых подходов к получению из возобновляемых источников и использованию в качестве экологически чистого источника энергии,

– освоение методов хранения и транспортировки водорода в газообразном, жидком и химически связанном состоянии и знание современных подходов по созданию высокоэффективных устройств водородной инфраструктуры,

– владение методами аттестации и исследования материалов для водородной энергетики и современными подходами к поиску новых материалов и к разработке компактных и безопасных систем получения и хранения водорода,

– знание перспектив использования водорода как энергоносителя и освоение современных подходов к разработке водородных энерготехнологий, в т.ч. топливных элементов,

– освоение разделов водородного материаловедения, путей решения проблем водородного охрупчивания и знание техники безопасности работы с водородом,

– знание проблем коммерциализации и путей достижения прогнозных показателей водородных энерготехнологий, в том числе в технике, на транспорте, в жилищно-коммунальном хозяйстве, в возобновляемой и «безуглеродной» энергетике.

Учебная литература:

1. Тарасов Б.П., Лотоцкий М.В. Водородные и металлгидридные энерготехнологии. Учебное пособие. Черноголовка: ФИЦ ПХФимХ РАН, 2024

2. Гамбург Д.Ю., Семенов В.П., Дубовкин Н.Ф., Смирнова Л.Н. Водород. Свойства, получение, хранение, транспортирование, применение: Справочник. Москва: «Химия», 1989.

3. Коровин Н.В. Топливные элементы и электрохимические установки. Москва: МЭИ, 2005.

4. А. да Роза. Возобновляемые источники энергии. Физико-химические основы, Москва: МЭИ, 2010.

5. Тарасов Б.П., Лотоцкий М.В. Водородная энергетика: прошлое, настоящее, виды на будущее. // Российский химический журнал, 2006, т.50, №6, с.5-18.
6. Тарасов Б.П., Лотоцкий М.В., Яртусь В.А. Проблема хранения водорода и перспективы использования гидридов для аккумуляирования водорода. // Российский химический журнал, 2006, т.50, №6, с.34-48.
7. Lototsky M.V., Tarasov B.P., Yartys V.A. Gas-phase applications of metal hydrides. // Journal of Energy Storage. 2023. Article 108165.
8. Филиппов С.П., Ярославцев А.Б. Водородная энергетика: перспективы развития и материалы. Успехи химии, 2021, том 90, № 6, с.627-643
9. Тарасов Б.П. Физика и химия водород-аккумулирующих материалов // В кн. Органические и гибридные наноматериалы: тенденции и перспективы. Иваново: ИвГУ, 2013, гл. 1.
10. Тарасов Б.П., Лотоцкий М.В. Водородные и металлгидридные энерготехнологии: современное состояние и проблемы коммерциализации // В кн. Органические и гибридные наноматериалы: получение, исследование, применение. Иваново: ИвГУ, 2023, гл. 1.
11. Распоряжение Правительства РФ № 2634-р от 12 октября 2020 г. «Развитие водородной энергетики в РФ до 2024 г.
12. Распоряжение Правительства РФ № 2162-р от 5 августа 2021 г. «Концепция развитие водородной энергетики в РФ».
13. Указ Президента РФ № 812 от 26 октября 2023 года «Об утверждении Климатической доктрины Российской Федерации».
14. Тарасов Б.П., Лотоцкий М.В. Водородные и металлгидридные энерготехнологии: современное состояние и проблемы коммерциализации. // Органические и гибридные наноматериалы. – Иваново: ИвГУ, 2023, стр. 5–30.
15. Тарасов Б.П., Лотоцкий М.В. Водородные и металлгидридные энерготехнологии. Учебное пособие. Черноголовка: ФИЦ ПХФ и МХ РАН, 2024, 250 стр.

## **НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ВОДОРОДНО-ВОЗДУШНЫЕ ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ: ПРИНЦИП РАБОТЫ, ОСНОВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И КОНСТРУКЦИОННЫЕ РЕШЕНИЯ**

Шмыглева Л.В., Бельмесов А.А., Левченко А.В.

ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН

Последние годы наблюдается тенденция по снижению потребления углеродсодержащего топлива из-за его негативного влияния на окружающую среду и переход к альтернативным источникам энергии. Топливные элементы (ТЭ) являются одним из звеньев водородной энергетики, которая активно развивается и внедряется в последние годы. К настоящему времени разработаны ТЭ широкого диапазона мощностей, от долей ватт до сотен киловатт, а сфера их применения постепенно расширяется за счет повышения технологичности и снижения стоимости.

Доклад будет посвящен водородно-воздушным ТЭ с протонообменной мембраной (ПОМТЭ) Считается, что ПОМТЭ являются наиболее перспективными с точки зрения возможности их применения в различных областях: от стационарного (электростанции, источники резервного питания, автономное электроснабжение), до различных транспортных приложений (легковые автомобили, автобусы, авиация, ж/д транспорт). Различные мировые корпорации уже промышленно выпускают легковые и грузовые автомобили и автобусы, работающие с использованием ПОМТЭ.

Удельная мощность и ресурс работы являются одними из ключевых характеристик ПОМТЭ. Несмотря на широкомасштабные разработки в области ПОМТЭ, на сегодняшний день требуемая мощность  $5 \text{ кВт}\cdot\text{кг}^{-1}$  и срок эксплуатации 50 тыс. часов для этих устройств остаются недостижимыми. В докладе будут представлены принципы работы, основные материалы и мировые достижения в области ПОМТЭ.

# **ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ВОДОРОД-СОРБИРУЮЩИХ И ВОДОРОДОСТОЙКИХ МАТЕРИАЛОВ**

Фурсиков П.В.

ФИЦ Проблем химической физики и медицинской химии РАН

Данная лекция является частью курса, который появился в результате образовательно-методической работы со студентами и аспирантами, выполняющими свои курсовые, дипломные и диссертационные проекты в Комплексе лабораторий водородного материаловедения (КЛВМ) ФИЦ ПХФ и МХ РАН. Курс преследует две главных цели: 1 – преодолеть разрыв между фундаментальными знаниями по физической химии, которые студенты получают при обучении в университете, и их практическим применением в ходе проводимых ими исследований в области водородного материаловедения; 2 – побудить студентов к активному самообразованию, предоставляя им в каждой части курса ссылки на важнейшие теоретические и экспериментальные работы в соответствующей области. В лекции излагаются наиболее важные моменты, необходимые для понимания сути, областей применимости и ограничений того или иного физико-химического метода исследования разрабатываемых в КЛВМ материалов с улучшенными характеристиками для обратимой сорбции водорода и материалов, устойчивых к водородному охрупчиванию, даются примеры реализации методов на практике. Обсуждается термодинамика фазовых переходов в системах «металл–водород», кинетика взаимодействия водорода с металлами, оптическая и электронная микроскопия, дифракционные методы. Показаны конкретные результаты проводимых в КЛВМ исследований в области водородного материаловедения.

*В лекции приведены результаты работ, выполненных в рамках Госзадания № 124013000692-4, а также при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (Мегагрант, Соглашение № 075-15-2022-1126).*



## МЕТАЛЛОГИДРИДНЫЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА

Володин А.А.

ФИЦ Проблем химической физики и медицинской химии РАН

В лекции обсуждаются наиболее распространенные химические источники тока, приводится их классификация, а также общие представления об устройстве и принципе работы. Особое внимание уделяется металлгидридным источникам тока, демонстрируются их достоинства и недостатки, проводится обобщение накопленного экспериментального материала по улучшению их производительности. Рассматриваются последние достижения по модификации анодных и катодных материалов, а также электролитов, включая полимерные гели и ионные жидкости. Детально описываются современные методы изучения физико-химических свойств интерметаллических соединений, которые используются в электрохимических Ni-MH источниках тока и аккумуляторах водорода (водородоемкость, кинетика абсорбции-десорбции водорода, разрядная емкость аккумуляторов, эффективность работы при высоких плотностях тока, циклическая стабильность). Обсуждается перспектива использования интерметаллических соединений в различных областях промышленности. Демонстрируются результаты работ Комплекса лабораторий водородного материаловедения ФИЦ ПХФиМХ РАН в данной области науки за последние пять лет. Показывается возможность использования исследуемых материалов для создания аккумуляторов водорода и щелочных источников тока.

Электрохимический источник тока (ЭХИТ) – это автономный источник электроэнергии, в котором энергия химической реакции непосредственно превращается в электрическую энергию [1, 2]. По принципу работы все источники тока делятся на первичные (элементы одноразового действия), вторичные (элементы многократного действия или аккумуляторы) и топливные элементы (преобразователи

энергии). В отличие от первичных и вторичных источников тока, где исходные реагенты и продукты реакции находятся внутри корпуса батареи, топливные элементы не содержат в себе активных веществ, а лишь преобразуют энергию. В процессе работы топливного элемента реагенты непрерывно подводятся извне и одновременно удаляются продукты реакции. Таким образом, топливные элементы могут разряжаться непрерывно в течение длительного времени, пока в них поступает топливо.

В настоящее время первичные источники тока широко представлены двумя типами: солевые и щелочные элементы. Типичным представителем солевых элементов питания является Zn-Mn батарея [3]. Оксид марганца – плохой проводник, поэтому для повышения проводимости его смешивают с графитом. Элементы такого типа являются одними из самых надежных и самыми дешевыми источниками тока. К сожалению, они обладают низкой удельной энергоемкостью и плохой отдачей при разряде большими токами. Более эффективными, по сравнению с солевыми элементами, являются щелочные элементы. Они обладают большей удельной энергоемкостью, длительным сроком хранения, большей отдачей, как при непрерывном, так и при периодическом разряде, более низким внутренним сопротивлением, а также более широким температурным интервалом работы. К этому классу элементов относятся ртутно-оксидные элементы, цинк-воздушные, цинк-марганцевые и литиевые элементы.

Потребность в более долговечных источниках тока привела к созданию элементов второго рода или перезаряжаемых источников тока. Принципиальное отличие этих элементов в том, что после полной разрядки их можно снова зарядить, пропуская ток в обратном направлении. К этому классу элементов относятся свинцово-кислотные, никель-кадмиевые, никель-водородные, никель-металлогидридные, литий-ионные и некоторые другие аккумуляторы.

Наиболее старшими и широко распространенными представителями таких элементов являются свинцово-кислотные аккумуляторы [4]. Принцип работы свинцово-кислотного аккумулятора основан на электрохимических реакциях свинца на катоде и диоксида свинца на аноде в

растворе серной кислоты. Среди достоинств таких аккумуляторов можно выделить низкий уровень саморазряда, высокую производительность, устойчивость к перепадам напряжения, стабильность выдаваемого тока и высокий КПД (80–90%). К недостаткам можно отнести внушительные габариты и вес, чувствительность к перепадам температуры, сравнительно небольшой ресурс (500–1000 циклов). В никель-кадмиевых (Ni-Cd) аккумуляторах в качестве анода используется тканевая сетка, покрытая кадмием, а в качестве катода используют ту же сетку, которую покрывают никелем или смесью никеля с его гидроксидом. Электролитом служит водный раствор гидроксида калия. Преимуществом Ni-Cd аккумуляторов является хорошая производительность при разряде большими токами или работе при низких температурах. Они дороже свинцово-кислотных и имеют меньшую удельную энергоемкость, наиболее известный недостаток – это эффект памяти.

Литий-ионные аккумуляторы (Li-ion) широко распространены в современной бытовой электронной технике: сотовые телефоны, ноутбуки, цифровые фотоаппараты, видеокамеры и электромобили [5]. На сегодняшний день это самые энергоемкие аккумуляторы. Преимуществами Li-ion аккумуляторов являются лучшее соотношение энергии к весу, быстрота зарядки, отсутствие эффекта памяти. Как правило, в качестве анода в литий-ионных аккумуляторах используют графит. Также применяют кремний, олово или оксиды (лития титанат). В качестве катода используют оксид лития или литиированные оксиды. В качестве электролита используют литиевую соль ( $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiClO}_4$ ), растворенную в органическом растворителе (этиленкарбонат, диметилкарбонат, диэтилкарбонат). Li-ion батареи имеют высокую стоимость и недостаточную безопасность. В первую очередь это связано с возможностью выделения водорода при реакции с водой, поэтому литиевые элементы должны быть герметичны. Мощные литиевые элементы могут выделять водород при коротком замыкании, а при повышении температуры давление внутри корпуса растет.

Никель-металлогидридные (Ni-MH) аккумуляторы получили широкое распространение в портативных электронных устройствах благодаря высокой плотности запасаемой энергии, устойчивости к перезаряду и хорошей экологической совместимости [6]. По безопасности в эксплуатации они могут конкурировать с литий-ионными аккумуляторами, хотя по емкости запасаемой энергии и циклической стабильности существенно проигрывают последним. По сути, эти элементы являются усовершенствованной версией Ni-Cd и Ni-H<sub>2</sub> аккумуляторов. В современных Ni-MH аккумуляторах анод состоит из полиметаллических сплавов, содержащих La, Mg, V, Ti, Zr, Ni, Cr, Co, Fe и др. В качестве катода используют гидроксид никеля, а электролитом служит 6–9 М водный раствор гидроксида калия. Ni-MH элементы дороже, чем Ni-Cd, но имеют на 30% большую емкость. Считается, что у Ni-MH аккумуляторов отсутствует эффект памяти, в отличие от Ni-Cd элементов. Тем не менее, производители рекомендуют при эксплуатации полностью разряжать аккумулятор каждые 30–50 циклов.

Все представленные источники тока имеют свои достоинства и недостатки. Выбор батареи зависит от того, какие характеристики более важны для конкретного приложения. Стоит сказать, что по емкости запасаемой энергии Ni-MH аккумуляторы уступают лишь литий-ионным. Кроме того, они имеют большой потенциал развития в сторону увеличения емкости, циклической стабильности и работоспособности при высоких плотностях тока. Применив комплексный подход по улучшению материалов анода, катода и электролита, можно существенно повысить производительность Ni-MH аккумуляторов.

В Лаборатории металлогидридных источников тока активно ведутся исследования интерметаллических соединений (ИМС) для различных электрохимических приложений [7–10]. Изучены интерметаллиды АВ<sub>5</sub>, АВ<sub>3</sub> и АВ<sub>2</sub> типов и показано, что они легко активируются, обладают высокими кинетическими характеристиками и хорошей циклической стабильностью. Максимальная емкость электродов, содержащих ИМС АВ<sub>5</sub>-типа, составляет ~ 325 мАч/г. Емкость электродов может быть

увеличена частичной заменой La более легким Mg, а также другими элементами. Нами изучены электрохимические характеристики сплавов (La,Nd,Mg)Ni<sub>3</sub>. Емкость электродов с La<sub>1,5</sub>Nd<sub>0,5</sub>MgNi<sub>9</sub> составляет 400 мАч/г, что на 23% выше, чем у LnNi<sub>5</sub>. Интерметаллиды АВ<sub>2</sub>-типа также демонстрируют высокую емкость и циклическую стабильность, что делает их перспективными материалами для Ni-MH источников тока.

Активно ведутся работы по синтезу и применению углеродных наноструктур в составе композитов для обратимого хранения водорода и электрохимических приложений. Были получены композиты гидроксида никеля с различными углеродными наноматериалами путем механического смешения смесей исходных компонентов. Наибольшую удельную емкость имеют композитные электроды, содержащие 5 масс.% углеродных нанотрубок (140 мАч/г). Чтобы повысить удельную емкость электродов были получены бинарные гидроксиды NiAl(OH)<sub>n</sub>, NiAl(OH)<sub>n</sub> и NiAl(OH)<sub>n</sub>. Впоследствии способ формирования композитов был модифицирован. Были получены композиты синтезом гидроксидов непосредственно на поверхности углеродных наноструктур осаждением из водного раствора нитрата никеля гидроксидом аммония. Такой способ позволил получить композиты с удельной электропроводностью на порядок выше по сравнению с механическим смешением, а удельная емкость электродов была увеличена более чем на 30%.

Кроме того, ведутся работы по разработке перспективных гелевых полимерных электролитов для Ni-MH источников тока. Были получены электролиты на основе поливинилового спирта, полиэтиленоксида и полиакрилата калия, а также изучены анионообменные мембраны на основе FAA-3PK-130 (FuMA-Tech GmbH) и поликапролактама. В результате была показана принципиальная возможность использования данных полимеров и анионообменных мембран в качестве электролитов для Ni-MH источников тока. Для электролитов на основе поливинилового спирта и полиакрилата калия были получены удельные значения, близкие к водному раствору гидроксида калия.

*В лекции приведены результаты работ, выполненных в рамках Госзадания (№ 124013000692-4) и при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (Соглашение № 075-15-2022-1126).*

1. Electrochemical power sources / Ed. M. Barak. L.: Institution of Electrical Engineers, 1980. 498 p.
2. Багоцкий В.С., Скундин А.М. Химические источники тока. М.: Энергоиздат, 1981. 360 с.
3. Gong Sh., Zhao J., Sun K., Jia X., Chao D. Interfacial structuring of MnN and MnC bonds by defect engineering for high-performance Zn-Mn battery // *Applied Energy*. 2024. V. 365. Art. 123284.
4. Vangapally N., Penki T.R., Elias Y., Muduli S., Maddukuri S., Luski Sh., Aurbach D., Martha S.K. Lead-acid batteries and lead-carbon hybrid systems: A review // *Journal of Power Sources*. 2023. V. 579. Art. 233312.
5. Pelletier-Villeneuve B., Schougaard S.B. Recent developments in high-power Li-ion battery electrode architecture and active materials: The fast-charging challenge // *Current Opinion in Electrochemistry*. 2024. V. 45. Art. 101521.
6. Nei J., Wang M. Hydrogen storage alloy development for wide operating temperature nickel-metal hydride battery applications // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2024. V. 49. P. 19–38.
7. Volodin A.A., Denys R.V., Wan ChuBin, Wijayanti I.D., Suwarno, Tarasov B.P., Antonov V.E., Yartys V.A. Study of hydrogen storage and electrochemical properties of AB<sub>2</sub>-type Ti<sub>0.15</sub>Zr<sub>0.85</sub>La<sub>0.03</sub>Ni<sub>1.2</sub>Mn<sub>0.7</sub>V<sub>0.12</sub>Fe<sub>0.12</sub> alloy // *Journal of Alloys and Compounds*. 2019. V. 793. P. 564–575.
8. Volodin A.A., Fursikov P.V., Fokina E.E., Tarasov B.P. Correlation between the Parameters of Gas-Phase and Electrochemical Hydrogenation Processes of Intermetallic Compounds // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2020. V. 94, No. 5. P. 1017–1023.
9. Tarasov B.P., Arbuzov A.A., Volodin A.A., Fursikov P.V., Mozhzhuhin S.A., Lototsky M.V., Yartys V.A. Metal hydride – Graphene composites for hydrogen, based energy storage // *Journal of Alloys and Compounds*. 2022. V. 896. Art. 162881.
10. Volodin A.A., Lapshin A.N., Yakushin I.O., Tarasov B.P. Advanced Materials for Metal Hydride Power Sources // *High Energy Chemistry*. 2023. V. 57. P. S370–S374.

## УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ВОДОРОДНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

Арбузов А.А.

ФИЦ Проблем химической физики и медицинской химии РАН

Лекция предназначена для аспирантов и студентов старших курсов и является частью курса «Водородные энерготехнологии», разработанного в Комплексе лабораторий водородного материаловедения (КЛВМ) ФИЦ ПХФ и МХ РАН.

В лекции освещено многообразие форм углерода, приводятся основные методы их получения и области применения в рамках водородных энерготехнологий. Особое внимание уделяется взаимосвязи методов получения, структуры и свойств углеродных материалов. Приведены конкретные результаты проводимых в КЛВМ исследований в области водородного материаловедения.

*В лекции приведены результаты работ, выполненных в рамках Госзадания № 124013000692-4, а также при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (Мегагрант, Соглашение № 075-15-2022-1126).*

## **ДОКЛАДЫ МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ**



## ВЛИЯНИЕ Ni КАТАЛИЗАТОРА НА КИНЕТИКУ ОБРАТИМОЙ РЕАКЦИИ РАЗЛОЖЕНИЯ MgH<sub>2</sub>

Можжухин С.А.

ФИЦ Проблем химической физики и медицинской химии РАН

В работе предложен механизм протекания обратимой реакции гидрирования магния, а также оценено влияние на этот процесс нанесенного на графеноподобный материал наноразмерного никеля Ni/ГПМ.

Предложен метод синтеза наноразмерного никеля на ГПМ и быстрый способ получения композита гидрида магния с таким катализатором.

Показано, что такие композиты перспективны как водород-аккумулирующие материалы и обладают большой обратимой емкостью по водороду (более 6,5 мас.%).

Установлено положительное влияние катализатора на предотвращение спекания частиц магния при высоких температурах (300°C и более) и, как следствие, на сохранение водород-аккумулирующих характеристик композита Mg+Ni/ГПМ при циклировании.

Проведена оценка кажущейся энергии активации  $E_a$  реакции десорбции гидрида MgH<sub>2</sub> + 10%Ni/ГПМ по уравнению Авраами-Ерофеева (1) с учетом влияния давления на равновесие PDF (2) (см. рис.1):

$$\alpha = A_0 \left\{ 1 - \exp \left[ - \left( \frac{t}{\tau_0} \right)^n \right] \right\}, \quad (1)$$

$$PDF = T \left[ 1 - \left( \frac{P}{P_D} \right)^{1/2} \right] \quad (2),$$

где  $P$  и  $P_D$  – рабочее и равновесное давление водорода соответственно.

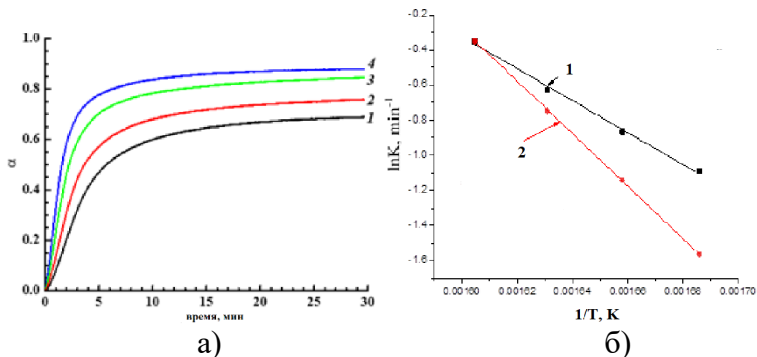


Рис. 1. а) зависимость степени превращения от времени при  
 1 – 320°C; 2 – 330°C; 3 – 340°C; 4 – 350°C; б) оценка  $E_a$

Согласно проведенной оценке,  $E_a$  без и с учетом фактора PDF составили 76 и 124 кДж/моль соответственно. Последний результат стоит считать более приемлемым из-за большей величины корреляции  $R^2$ .

# ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОЕ И КАТАЛИТИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ МЕТАНА С МЕТАЛЛОГИДРИДНЫМ ВЫДЕЛЕНИЕМ ВОДОРОДА ИЗ ГАЗОВОЙ СМЕСИ

Ахременков Б.В.

ФИЦ Проблем химической физики и медицинской химии РАН

Для успешного внедрения водородных энерготехнологий необходимо производить водород экологически чистыми способами. Известно, что источником водорода могут выступать органические и неорганические водородсодержащие соединения. С учётом того, что производство водорода из воды методом электролиза для аккумулирования энергии энергетически невыгодный процесс (при энергоёмкости 1 кг  $H_2$  в размере 33,5 кВт·ч средние энергозатраты на производство электролизом составляют более 40 кВт·ч), перспективным направлением может являться разложение метана как одного из самых распространенных энергоносителей на данный момент.

При рассмотрении вышеуказанного направления следует принимать во внимание тот факт, что в результате реакции метана с кислородом и кислородсодержащими веществами могут образовываться моно- и диоксид углерода. Т.к. эти продукты, согласно существующей таксономии, относятся к парниковым газам, большой интерес представляют методы прямого термического разложения метана. Однако достижение полной конверсии представляется труднореализуемой задачей, в связи с чем необходимо выделение водорода из получаемой газовой смеси, образованной при разложении метана.

Целью работы аспиранта является создание научных основ технологии и опытной установки получения водорода путём разложения метана с селективным выделением водорода металлгидридным способом из газовых смесей.

На данный момент, по тематике работы исполнены следующие мероприятия:

## 1. Плазмохимическое разложение метана

Выполнено моделирование и верифицирование всех узлов системы (уголковый поворот, делитель, резонаторные камеры) с

итоговым значением коэффициента стоячей волны в размере 1,21, кроме того, определены основные зоны максимального напряжения поля. На основании полученных характеристик определены технические и технологические конструкционные решения, определены основные требования к газовому потоку.

Изготовлены все узлы волноводного тракта, после чего ожидается последовательное испытание всех узлов у изготовителя магнетрона и циркулятора, после чего будет проведена опытная эксплуатация.

## 2. Металлогидридное выделение водорода

Для определения типа интерметаллического соединения было проведено исследование сорбционной способности интерметаллидов (далее – ИМС) различных типов ( $AB$ ,  $AB_2$ ,  $AB_5$ ) на предмет влияния примесей воздуха в водородном потоке на кинетическую способность. Кроме того, было исследовано влияние добавки Ni-графенового катализатора, нанесенного на исследуемые ИМС.

Было установлено, что добавка использование добавки Ni и графеноподобного материала (далее – Ni/ГМП) оказывает различное влияние на скорость протекания процесса и водородоемкость в зависимости от исходного материала.  $LaNi_{4,45}Al_{0,55}$  после введения добавки Ni/ГМП показал улучшение показателей скорости поглощения и увеличения водородоемкости вне зависимости от состава газовой смеси.

Сделан вывод, что добавка Ni/ГМП не является универсальным решением для улучшения кинетики сорбции водорода и выделения водорода из водород-воздушной смеси. Однако для  $LaNi_{4,45}Al_{0,55}$  использование добавки Ni/ГМП улучшает кинетику сорбции водорода из водород-воздушной смеси, что позволило выбрать состав ИМС для выделения водорода, т.к. предполагается слабое присутствие воздуха и, в частности, кислорода с азотом, в газовой смеси после плазмохимического разложения.

В дальнейшем планируется исследование  $LaNi_{4,45}Al_{0,55}$  с добавкой Ni/ГМП в проточном реакторе собственной разработанной конструкции для исследования процесса селективной сорбции водорода из метан-водородной смеси в

различных условиях (варьирование массового соотношения  $H_2$  к  $CН_4$ , исследование кинетики при различных начальных давлениях, рабочих температурах, массовой доли добавки и т.д.).

За время работы опубликованы следующие работы:

1. Тезисы:

1.1. Ахременков Б.В. Термические методы разложения метана для производства водорода. // Органические и гибридные наноматериалы. Водородные и металлгидридные энергетехнологии. Сборник трудов школы-конференции. Иваново: ИвГУ, 2023, стр.288-292.

1.2. Ахременков Б.В., Берестенко В.И., Прокопенко А.В., Морозов А.О. Разработка узлового дизайна устройства плазмохимического пиролиза метана на основе СВЧ-магнетрона со стабилизацией плазменного факела методом сдвига волновой функции // Сборник трудов X международной конференции «Лазерные, плазменные исследования и технологии ЛАПЛАЗ-2024» на базе НИЯУ «МИФИ», стр. 219.

1.3. 17-ое Международное Совещание «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела», Черноголовка, 17-21 июня 2024 г., соавтор устного доклада Лидер А.М., Кудияров В.Н., Жданов А.Е., Анжигатова Е.Д., Моисеева Д.И., Ситников П.Р., Ахременков Б.В. Разработка системы металлгидридного хранения водорода на основе сплава титан-железо с частичным замещением железа на марганец.

2. Участие в подготовке патентов:

2.1. Берестенко В.И., Ахременков Б.В. СВЧ плазмотрон и способ генерации плазмы // Одобренная заявка на патент №2023135382 от 27.12.2023.

2.2. Арбузов А.А., Можжухин С.А., Володин А.А., Фурсиков П.В., Ахременков Б.В., Лотоцкий М.В., Тарасов Б.П. Способ получения никель-графенового катализатора гидрирования // Заявка на патент № 2024110169 от 15.04.2024.

Принято участие в следующих конференциях, семинарах, курсах:

– Школа-конференция «Органические и гибридные наноматериалы. Водородные и металлгидридные

энергетехнологии», Ивановский госуниверситет, 20-23 июня 2023 г., устный доклад;

– Очный финальный этап Водородного Чемпионата в рамках VIII Международной конференции «Экологическая безопасность в ТЭК», «Проект «Мицар». Разработка концепции российского водородного кластера на базе природного газа метана в Красноярске», 14–15 декабря 2023 года – всероссийский конкурс, устный доклад. Победитель конкурса;

– Конкурс для молодых ученых, приуроченный к 300-летию Российской академии наук. "Комбинированная установка по получению и выдаче водорода потребителям на базе плазмохимических и металлгидридных технологий". 13 июня 2024 года – всероссийский конкурс, устный доклад. Финалист конкурса.

*Работа финансировалась Минобрнауки РФ в рамках Мегагранта, соглашение № 075-15-2022-1126 от 01.07.2022 г.*

## НОВЫЕ КОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ИНТЕРМЕТАЛЛИДА TiFe И СИСТЕМЫ ХРАНЕНИЯ ВОДОРОДА НА ИХ ОСНОВЕ

Шапов И.Д.

ФИЦ Проблем химической физики и медицинской химии РАН

Одной из ключевых проблем водородной энергетики является разработка безопасных и высокоэффективных методов хранения и транспортировки водорода, поскольку наиболее применяемые в настоящее время методы (в газообразном состоянии под высоким давлением и в жидком виде при сверхнизкой температуре) требуют соблюдения особых мер по обеспечению безопасности, водород-нейтральных конструкционных материалов и очень дороги. Наиболее компактным и безопасным методом для среднemasштабных систем хранения водорода является металлгидридный, внедрение которого сдерживается высокой стоимостью гидридообразующих сплавов на основе  $\text{LaNi}_5$  и  $(\text{Ti,Zr})(\text{Cr,Mn,V})_2$  зарубежного производства. Гидридообразующий интерметаллид TiFe в несколько раз дешевле, имеет сопоставимые водород-аккумулирующие характеристики [1], однако имеет высокую чувствительность к различным примесям.

Водородсорбционные свойства интерметаллида TiFe были открыты более полувека назад [2], но из-за отсутствия в то время технологических решений проблемы низкой циклируемости и высокой чувствительности к примесям на долгое время исследования этого сплава были приостановлены? и лишь в последние годы интерес к данному интерметаллиду снова возрос. Это видно из резко возросшей публикационной активности [1].

Наибольшее влияние на водородсорбционные характеристики данных сплавов оказывают кислород (рисунок 2) и углерод (рисунок 3), которые могут «загрязнять» сплав в процессе приготовления за счет образования негидрирующихся фаз  $TiFe_2$ ,  $Ti_4Fe_2O_{1-x}$  и карбидов.

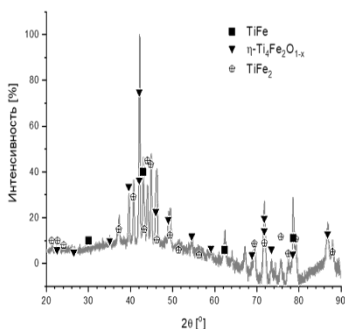


Рис. 1. Фазовый состав сплава  $TiFe$ , приготовленного индукционной плавкой в алюмосиликатном тигле:  $TiFe_2$  и  $Ti_4Fe_2O_{1-x}$  не гидрируются.

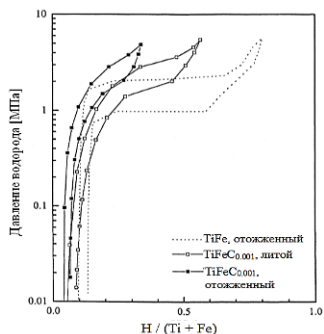


Рис. 2. Изотермы абсорбции и десорбции водорода для сплавов  $TiFe$  и  $TiFeC_{0.001}$  при  $T = 50^\circ C$ .

Наличие кислорода в водороде приводит к пассивации поверхности сплава, что также негативно сказывается на водородоемкости интерметаллического соединения (ИМС), ухудшает кинетику и циклическую стабильность материала [1].

Целью данной работы является разработка новых материалов и технологии для создания металлгидридных аккумуляторов водорода многократного действия на базе сплавов  $Ti$  с  $Fe$ .

Научная новизна работы заключается в разработке комплексного подхода к приготовлению сплава  $TiFe$  и модификации поверхности его частиц.

Для увеличения устойчивости водородсорбционных свойств к «отравлению» кислородсодержащими примесями в водороде и улучшения кинетики сорбции водорода будут использованы методы модификации структуры и поверхности, адаптированные для сплавов на основе  $TiFe$ . Структурная модификация включает в себя добавление на этапе плавки



раскисляющих и легирующих добавок. Поверхностная модификация включает в себя нанесение металл-графеновых каталитических добавок, механохимическую обработку готовых сплавов с добавлением химически активных гидридов и травление поверхности сплавов водородом.

На данный момент по тематике работы выполнено следующее:

1. Химический и фазовый анализ структурно модифицированных сплавов TiFe;
2. Исследование кинетики активации и водородсорбционных свойств исследуемых сплавов;

Подробнее об этих этапах изложено в данном Сборнике в тезисах доклада «Влияние добавок и методов плавки на водородсорбционные свойства сплавов титана с железом».

В ходе работы были обнаружены зависимости активационных характеристик сплавов от атомного соотношения Ti:Fe и наличия гидридообразующей h-фазы, являющейся катализатором гидрирования [1]. Также установлено, что прогнозируемое улучшение водородсорбционных характеристик наиболее явно проявляется для образцов, выплавленных методом индукционной плавки.

В дальнейшем планируется исследование наиболее перспективных сплавов на циклическую стабильность, а также их модификация графеноподобными материалами с добавлением металлов.

Также за этот период опубликованы (готовятся к публикации) следующие работы:

1. Тезисы:

1.1. V.P. Tarasov, I. D. Shamov, S. A. Melnikov, V. V. Sanin, and M. V. Lototsky. Influence of the preparation routes on chemical and phase composition and hydrogen sorption performances of hydrogen storage alloys based on TiFe intermetallic. // 18th international symposium on metal-hydrogen systems, Франция, 26-31 мая 2024.

2. Публикации:

2.1. V.V. Sanin, I.D. Shamov, A.A. Rzhetskii et al. Features of metallurgy of titanium hydride-forming alloys // High Energy Chemistry;

2.2. B.P. Tarasov, I.D. Shamov, S.A. Melnikov, et al. Influence of the preparation routes on chemical and phase composition and hydrogen sorption performances of hydrogen storage alloys based on tife intermetallic // High Energy Chemistry;

Принято участие в следующих конференциях, семинарах, конкурсах:

– Очный финальный этап Водородного Чемпионата в рамках VIII Международной конференции «Экологическая безопасность в ТЭК», «Проект «Мицар». Разработка концепции российского водородного кластера на базе природного газа метана в Красноярске», 14–15 декабря 2023 года – всероссийский конкурс, устный доклад. Победитель конкурса.

– Вечерняя школа «Водородная энергетика от Центра дополнительного образования МГТУ им. Н.Э. Баумана 26 апреля – 31 мая 2024 года. Слушатель.

– Конкурс для молодых ученых, приуроченный к 300-летию Российской академии наук. "Комбинированная установка по получению и выдаче водорода потребителям на базе плазмохимических и металлгидридных технологий". 13 июня 2024 года – всероссийский конкурс, устный доклад. Финалист конкурса.

– Восемнадцатая научно-практическая конференция «Молодёжные научно-инновационные проекты Московской области». «Разработка новых композитных материалов и металлгидридных аккумуляторов водорода на основе модифицированного интерметаллидаTiFe». 23 ноября 2023 года – всероссийский конкурс, устный доклад. Победитель конкурса.

*Работа финансировалась Минобрнауки РФ в рамках Мегагранта, соглашение № 075-15-2022-1126 от 01.07.2022 г.*

1. М.В. Лотоцкий, М.В. Дэвидс, В.Н. Фокин, и др. Водород-аккумулирующие материалы на основе сплавов титана с железом (обзор) // Теплоэнергетика 2024. № 3. С. 85-101.

2. Reilly J.J., Wiswall Jr. R.H. Formation and properties of iron titanium hydride // Inorganic Chemistry. 1974. V. 13. № 1. P. 218–222.

# ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОР НА ОСНОВЕ ПЛАТИНЫ, ОСАЖДЁННЫЙ НА КАРБИД ВОЛЬФРАМА ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРИМЕНЕНИЙ

Рубан Е.А.<sup>1,3,4</sup>, Ханин Д.А.<sup>2</sup>, Рыкалина У.С.<sup>1,5</sup>, Махно Д.Д.<sup>3</sup>,  
Душик В.В.<sup>1,5</sup>, Кузнецов В.В.<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.  
Фрумкина РАН

<sup>2</sup>Национальный исследовательский ядерный университет  
«МИФИ»

<sup>3</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И.  
Менделеева

<sup>4</sup>ФИЦ Проблем химической физики и медицинской химии РАН

<sup>5</sup>Национальный исследовательский технологический  
университет «МИСиС»

Разработка новых катализаторов электродных реакций и совершенствование методов их изготовления – одна из важных проблем современной электрохимии [1,2]. В последнее время в связи с исчерпанием традиционных источников энергии и возрастающими экологическими проблемами возрастает интерес к совершенствованию электролитического метода получения особо чистого водорода, необходимого для устойчивой работы низкотемпературных электрохимических генераторов [3].

В работе получены Pt(WC<sub>1-x</sub>)/Cu-электроды осаждением платины на поверхность карбидов вольфрама в условиях отсутствия внешней поляризации. Слой карбидов вольфрама толщиной ~20 мкм был предварительно сформирован на поверхности медных пластин термоллизом газовой смеси WF<sub>6</sub> + H<sub>2</sub> + C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> в соотношении 1:3:6 соответственно [4]. Нанесение платины на поверхность WC<sub>1-x</sub>/Cu электродов осуществляли из раствора, содержащего 0.01 М K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> в 0.5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при 22±2 °С. Тетрахлороплатинат(II) калия получали из тетрахлороплатината(IV) калия восстановлением сульфатом гидразина [5]. Морфология полученных электродов была

исследована методом сканирующей электронной микроскопии, химический состав поверхностных слоев – рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией, а фазовый – фазовым рентгеноструктурным анализом.

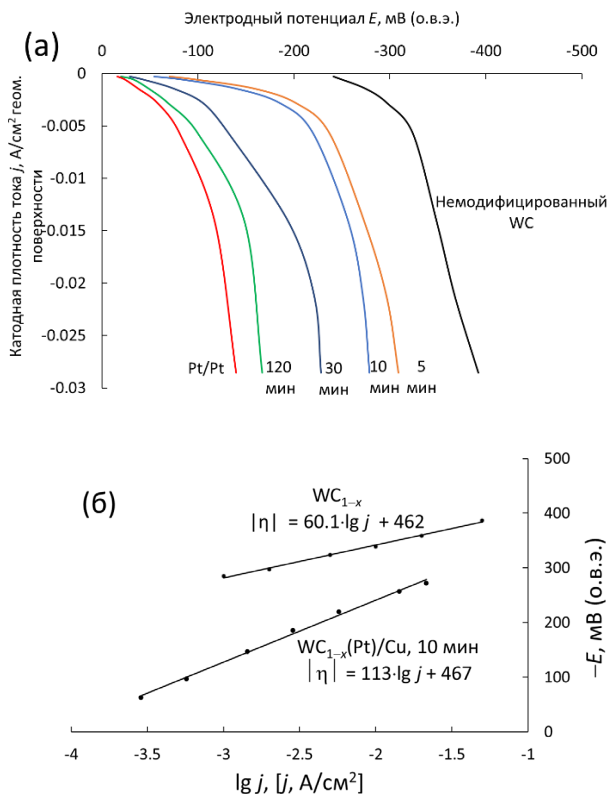


Рис. Вольтамперные характеристики РВВ на Pt(WC<sub>1-x</sub>)/Cu-электродах (отнесены к геометрической (а, б) площади электрода).

Нанесение небольших количеств платины (0.002–0.24 мг Pt/cm<sup>2</sup> геометрической поверхности электрода) привело к значительному ускорению реакции электрохимического выделения водорода (РВВ). Для образца с загрузкой платины 0.24 мг/cm<sup>2</sup> каталитическая активность приближалась к

активности Pt/Pt-электрода. Были определены вольтамперные характеристики РВВ на полученных Pt(WC<sub>1-x</sub>)/Cu-электродах и высказано предположение, что выделение водорода протекает преимущественно на каталитически активных наночастицах платины.

Измеренная удельная площадь поверхности платины десорбцией СО составила ~55 м<sup>2</sup>/г при времени осаждения платины 30 минут. Каталитическая активность Pt(WC<sub>1-x</sub>)/Cu-электродов в РВВ значительно выше по сравнению с немодифицированными слоями карбидов вольфрама, а для образца, полученного осаждением платины в течение 2 часов, она приближается к активности Pt/Pt-электрода в расчете на геометрическую площадь. Полученные бестоковым осаждением платины электроды продемонстрировали стабильную работу в реакции электрохимического выделения водорода в кислых растворах в интервале плотностей тока 0.001 – 0.5 А/см<sup>2</sup>.

*Работа выполнена в рамках программы «Приоритет 2030».*

1. Тарасевич М.Р. Электрокатализ для топливных элементов // Альтер. энер. и экол. 2012. № 1 (105). С.56.

2. Seh Zh.W., et al. Combining theory and experiment in electrocatalysis: Insights into materials design // Science, 2017, V. 355. P. 146.

3. Kumar S.Sh., Lim H. An overview of water electrolysis technologies for green hydrogen production // Energy Rep. 2022. V. 8. P. 13793.

4. Dushik V.V. et al. The formation of tungsten and tungsten carbides by CVD synthesis and the proposed mechanism of chemical transformations and crystallization processes // Mat. Let. 2018. V. 228. P. 164.

5. Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы. Справочник, под ред. И.И. Черняева. М.: Наука, 1964. С. 8-10.

# ЭЛЕКТРОАКТИВНЫЙ МАТЕРИАЛ ЭЛЕКТРОДА НА ОСНОВЕ КАРБИДА ВОЛЬФРАМА, ПОЛУЧЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИМ ОСАЖДЕНИЕМ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

Рыкалина У.С.<sup>1,2</sup>, Рачко С.Ю.<sup>3</sup>, Рубан Е.А.<sup>1,3,4</sup>, Душик В.В.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН

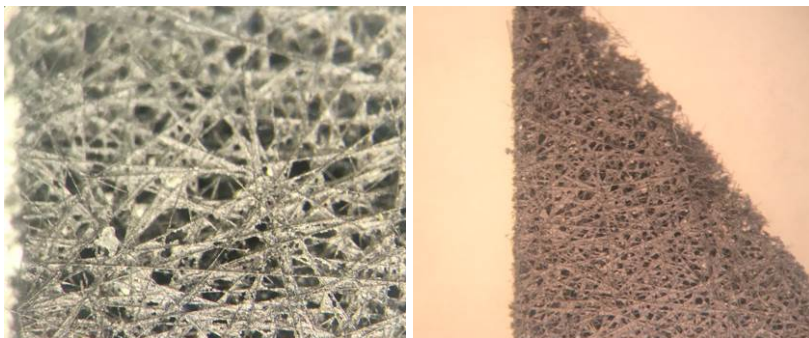
<sup>2</sup>Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

<sup>3</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

<sup>4</sup>ФИЦ Проблем химической физики и медицинской химии РАН

Электроактивные покрытия электродов для химических источников тока (ХИТ) и электролизеров на основе соединений переходных металлов активно изучаются для замены благородных металлов, использующихся в качестве электрокатализаторов, или значительного уменьшения их количества на электроде [1].

В работе предложен низкотемпературный синтез покрытий системы W-C методом химического осаждения из газовой фазы на углеродных бумагах и войлоке [2, 3]. Формирование слоя карбида вольфрама на углеродной подложке с  $WF_6$  и осаждение слоя карбида вольфрама путем химической реакции на поверхности производилось из трехкомпонентной газовой смеси  $WF_6$ ,  $H_2$  и  $C_3H_8$ . Такой подход позволяет получить сплошной беспористый слой W и карбида вольфрама различной стехиометрии ( $W$ ,  $W_2C$ ,  $WC_{1-x}$  и их смеси), который в достаточной степени заполняет поверхность материала подложки. Изменением времени экспозиции образца в реакторе возможно регулирование его начальной пористости для получения оптимального соотношения пористость материала – удельная площадь поверхности.



*Рис. Поверхность образца пористой углеродной подложки с покрытием W-C (слева – увеличение  $\times 150$ , справа –  $\times 100$ )*

В работе были изучены редокс-потенциалы реакций окисления  $H_2$  и восстановления  $O_2$  в водных растворах 1 М  $H_2SO_4$ , 1 М  $Na_2SO_4$  и 1 М  $NaOH$ , моделирующих условия функционирования устройств, а также физико-химические свойства материала для его потенциального применения в ХИТ и электролизерах.

*Работа выполнена в рамках Госзадания (№ государственной регистрации АААА-А19-119061890019-5).*

1. Ahmed Sajid, Erum Pervaiz, Hatim Ali, Tayyaba Noor, Mutawara Mahmood Baig. A perspective on development of fuel cell materials: Electrodes and electrolyte // Int. J. Energy Res. 2022, P. 1-36.

2. Ю. В. Лахоткин, В.П. Кузьмин, В.В. Душик, Т.В. Рыбкина. Новый низкотемпературный метод нанесения твердых наноструктурированных покрытий на изделия сложной формы // Упрочняющие технологии и покрытия, 2013. № 6. С. 9–15.

3. V.V. Dushik, N.V. Rozhanskii, V.O. Lifshits et al. The formation of tungsten and tungsten carbides by CVD synthesis and the proposed mechanism of chemical transformations and crystallization processes // Mat. Let. 2018. V. 228, №. 10. P. 164–167.

# КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ Ni(II) НА ОСНОВЕ БИС-ТИОСЕМИКАРБАЗОНОВ ДИАЦЕТИЛА

Баранникова А.С., Щербаков И.Н.

Южный федеральный университет

В настоящее время большое внимание исследователей уделяется разработке углеродно-нейтральных энергетических систем, в том числе и топливного элемента с водородом в качестве энергоносителя. Молекулярный водород может быть получен благодаря реакции выделения водорода (Hydrogen Evolution Reaction – HER), основанной на двухэлектронном восстановлении протонов [1]. Актуальной задачей является нахождение устойчивых, эффективных и недорогих электрокатализаторов для данной реакции. Было выяснено, что из-за своей способности действовать в роли резервуаров для электронов, некоторые лиганды могут не только радикально изменять реакционную способность комплексов переходных металлов, но и усиливать их каталитические свойства.

В данном исследовании в качестве потенциальных электрокатализаторов были выбраны комплексы Ni(II) типа **1** и **2** на основе бис-4-R-тиосемикарбазонов диацетила ( $H_2L$ ). Строение соединений было установлено методами ИК спектроскопии и РСА (см. рисунок 1).

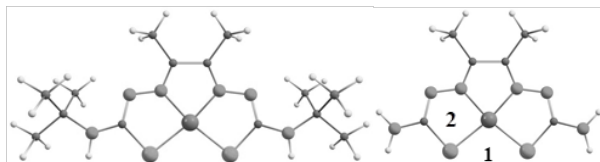


Рис. 1. Молекулярная структура комплексов Ni(II):  
**1** (R = H), **2** (R = <sup>t</sup>Bu)

Оба комплекса имеют плоско-квадратное строение координационного узла. Бис-тиосемикарбазоны диацетила выступают в качестве тетрадентатных  $N_2S_2$ -донорных лигандов



в дважды депротонированной енольной форме. Лигандная система обладает сопряженной системой кратных связей, способных одновременно принимать на себя как протон, так и электрон, что облегчает протекание HER [2].

С целью установления механизма реакции и определения строения интермедиатов комплексов **1-2** были выполнены квантово-химические расчеты. Оптимизация возможного строения образующихся в процессе интермедиатов была проведена с использованием функционала V3LYP и базисного набора 6-311G(d). Выбор наиболее вероятных форм интермедиатов был сделан на основании минимального значения их энергий в сравнении с другими структурами. На основе полученных данных был предложен механизм электрокаталитического восстановления водорода (см. рис. 2).

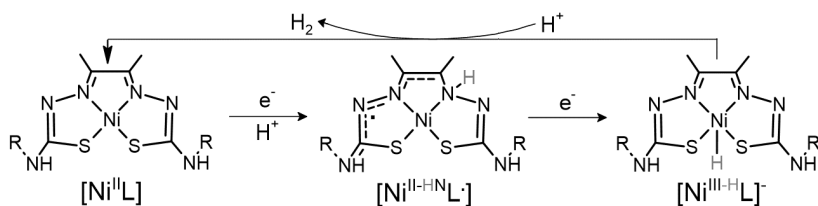


Рис. 2. Предполагаемый механизм восстановления водорода комплексом  $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{L}]$

На первой стадии происходит протонирование и восстановление комплекса с образованием формы  $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{L}\cdot\text{H}]$ . Потенциальные места присоединения протона соответствуют пяти донорным атомам в молекуле: атому никеля, атомам азота диацетильного, гидразонного и тиосемикарбазидного фрагментов, а также атому серы. Возможные изомерные структуры и их относительные энергии для восстановленной протонированной формы комплекса  $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{L}\cdot\text{H}]$  с бис-тиосемикарбазоном диацетила представлены на рисунке 3.

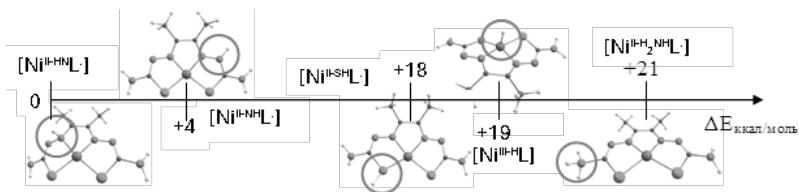


Рис. 3. Относительная энергия изомерных форм интермедиатов комплексов никеля **1** – **2**

Из рисунка 3 видно, что на первой стадии происходит протонирование атома азота диацетильного фрагмента.

Дальнейшие расчеты показали, что при повторном восстановлении происходит таутомеризация комплекса, представленная миграцией протона с атома азота диацетильного фрагмента на атом никеля. Процесс сопровождается переходом электронной пары с молекулярной орбитали лиганда на вакантную  $d_{z^2}$ -орбиталь никеля. В дальнейшем, образованный гидрид-ион взаимодействует с находящимся около комплекса протоном, объединяясь в молекулу водорода (см. рис. 4).

Энергия, затрачиваемая на миграцию протона, компенсируется образованием прочной Н-Н связи.

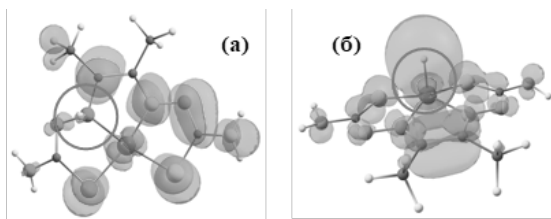


Рис. 4. Распределение электронной плотности, рассчитанное с помощью DFT для (а)  $[Ni^{II-HN}L^-]$  и (б)  $[LNi^{III-H}] + H^+$

Результаты квантово-химических расчетов для комплекса **2** ( $R = t\text{-Bu}$ ) имеют те же закономерности, что и для незамещенного комплекса **1**. Полученные данные хорошо согласуются с исследованиями комплексов никеля(II) на основе других бис-4-R-тиосемикарбазонов диацетила [3]. Таким образом можно предположить, что механизм HER одинаков для

обсуждаемых соединений и не зависит от заместителей в лигандной системе.

С целью подкрепить механизм на практике были сняты ЦВА для растворов комплекса в кислой и нейтральной средах, а также раствор кислоты без комплекса (см. рис. 5). Съемка проводилась на стеклографитовом электроде в ДМФА с 0,1М NBu4PF6. Электрод сравнения Ag/AgCl.

На графиках заметны отличия: мы предполагаем, что пикам I и II соответствует квазиобратимое восстановление комплекса. А пику III восстановление протонов. На графике (б) заметно усиление силы тока относительно графика (в), что указывает на каталитическую активность исследуемых соединений.

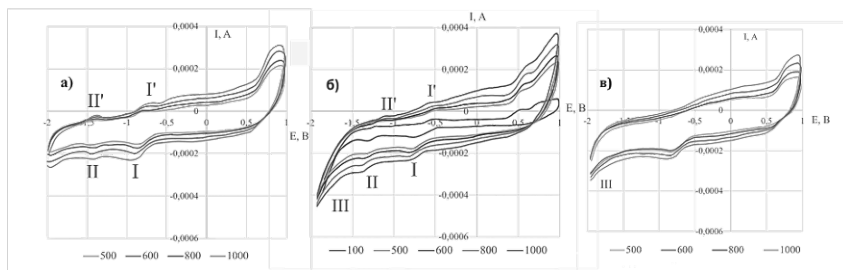


Рис. 5. ЦВА NiL для скоростей сканирования 100-1000 мВ/с, концентрация CH<sub>3</sub>COOH: а) 0 мМ б) 100 мМ; в) ЦВА раствора CH<sub>3</sub>COOH концентрацией 100 мМ

Данное предположение согласуется с установленным с помощью квантово-химического моделирования механизмом электрокаталитической реакции. В таком случае становится объяснима необратимость отображаемого процесса – газообразный водород покидает раствор, из-за чего обратная реакция становится невозможной. Таким образом, результаты цикловольтамперометрического исследования указывают на электрокаталитическую активность синтезированных комплексов Ni(II).

1. Wang S., Lu A., Zhong C. J. Hydrogen production from water electrolysis: role of catalysts // Nano Convergence. 2021. V. 8. P. 1-23.
2. Haddad A. Z. et al. Metal-assisted ligand-centered electrocatalytic hydrogen evolution upon reduction of a bis (thiosemicarbazonato) Cu (II) complex // Inorganic chemistry. 2017. V. 56, №18. P. 11254-11265.
3. Kochem, A., Gellon, G. Nickel(II) Radical Complexes of Thiosemicarbazone Ligands Appended by Salicylidene, Aminophenol and Aminothiophenol Moieties // Dalton Trans. 2015. P. 44.

# ВОДОРОД-ГЕНЕРИРУЮЩИЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ БОРГИДРИДА НАТРИЯ ДЛЯ МОБИЛЬНЫХ ИСТОЧНИКОВ ЭНЕРГИИ

Шиховцев А.В.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>ФИЦ ПХФ и МХ РАН

<sup>2</sup> Общество с ограниченной ответственностью "Центр водородной энергетики"

В наши дни водородная энергетика активно развивается как в России, так и за её пределами. Одним из ключевых направлений в этой сфере является поиск эффективных способов хранения водорода [1–2]. Одним из перспективных решений являются боргидриды металлов, которые отличаются высокой плотностью хранения водорода как по объёму, так и по массе [3]. Это открывает двери для использования таких систем в мобильных источниках энергии.

Среди комплексных гидридов, способных эффективно выделять водород, особое место занимает боргидрид натрия. Он содержит 10,58% водорода по массе, является относительно недорогим, термодинамически устойчив в широком диапазоне температур, стабилен на воздухе, а его растворы не взрывоопасны. Кроме того, продукты гидролиза боргидрида натрия не представляют угрозы для окружающей среды и легко утилизируются.

Простой и энергоэффективный способ – это гидролиз боргидрида натрия, протекающий по уравнению:



,где  $x \geq 2$ - фактор гидратации

Многие исследования посвящены гидролизу боргидрида натрия в растворах, где мольное соотношение  $\text{NaBH}_4:\text{H}_2\text{O}$  превышает 1:8. Из-за различий в растворимости  $\text{NaBH}_4$  и  $\text{NaBO}_2$ , для проведения реакции требуется использовать относительно разбавленные растворы боргидрида натрия (до 15%). Однако из-за этого выход водорода ограничивается 3,2%, что не является достаточным для практического применения.

В теории для полного гидролиза требуется две молекулы воды на одну молекулу  $\text{NaBH}_4$  (то есть  $x=2$ ). При этом выход водорода составит 10,92%. Однако на практике реализовать такой процесс не удаётся, так как продукты реакции также удерживают воду, что снижает выход водорода до 7,34% при  $x=4$ .

В ходе исследования был изучен процесс каталитического гидролиза боргидрида натрия и его водных растворов, в которых мольное соотношение  $\text{NaBH}_4:\text{H}_2\text{O}$  составляло от 1:2 до 1:4. В качестве катализатора применялся  $\text{Co}_2\text{V}$  в количестве 3 мас.%. Полученные результаты позволили определить оптимальное количество воды, которое необходимо для достижения максимального массового выхода водорода в реакции боргидрида натрия с водой при различных температурах. Результаты представлены в таблице 1.

*Таблица 1*

**Количество воды, необходимое для полного гидролиза боргидрида натрия при разных температурах.**

Реакция	Температура, °С	Выход $\text{H}_2$ ,% (мас%)
$\text{NaBH}_4 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}_2$	40	7,28
$\text{NaBH}_4 + 3.5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaBO}_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}_2$	80	7,93
$\text{NaBH}_4 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + 4\text{H}_2$	120	8,4

Чтобы избежать образования жидкой фазы при гидролизе боргидрида натрия, мы изучили взаимодействие боргидрида натрия с ненасыщенными парами воды в зависимости от температуры. Результаты представлены в таблице 2.

*Таблица 2*

**Результаты хроматографического анализа при взаимодействии боргидрида натрия с ненасыщенными парами воды.**

Температура, °С	Пик $\text{H}_2$ (мВ)	Пик $\text{H}_2$ (об.%)	Пик $\text{H}_2\text{O}$ (мВ)	Пик $\text{H}_2\text{O}$ (об.%)
100	нет	нет	1,5	2,3
150	6	0,12	1,2	1,84
200	24	0,4	1,1	1,69

250	136	2,8	нет	нет
300	240	4,9	нет	нет

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что для создания химического источника с высоким выходом водорода необходимо поддерживать температуру в зоне реакции не ниже 250 °С.

1. B. Sakintuna, F. Lamari-Darkrim, M. Hirscher // Int. J. HydrogenEnergy, 2007, 32, 1121.

2. L. Luconi, G. Tuci, G. Giambastiani, A. Rossin, M. Peruzzini // Int. J. HydrogenEnergy, 2019, 44, 25746.

3. S. Zhao, B. Xu, N. Sun, Z. Sun, Y. Zeng, L. Meng // Int. J. Hydrogen Energy, 2015, 40, 8721.

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>Программа конференции</b> .....	6
<b>Приглашенные доклады</b>	
<b>Лотоцкий М.В.</b> Водородные и металлгидридные энерготехнологии: современное состояние и перспективы .....	15
<b>Тарасов Б.П.</b> Проблема хранения и транспортировки водорода и металлгидридные технологии .....	19
<b>Задорожный В.Ю., Клямкин С.Н., Король А.А., Задорожный М.Ю., Калошкин С.Д.</b> Особенности взаимодействия с водородом гидридообразующих сплавов в неравновесном состоянии и композиционных материалов на их основе .....	24
<b>Санин В.В., Мельников С.А., Животворев М. В., Солнцева Е.Б.</b> Возможности металлургии сплавов в АО «Гиредмет»: от металлгидридов до конструкционных спецсплавов для водородных энерготехнологий .....	27
<b>Богдан В.И.</b> Системы аккумуляции, хранения и получения ковалентно связанного водорода .....	31
<b>Кудияров В.Н., Кенжиев А., Эльман Р.Р., Курдюмов Н., Лаптев Р.С., Лидер А.М.</b> Композиты для эффективного хранения водорода на основе гидрида магния и наноразмерных добавок .....	32
<b>Минко К.Б., Лотоцкий М.В., Тарасов Б.П.</b> Учет переменности свойств металлгидридной засыпки при расчетах тепло- и массообмена в системах хранения и очистки водорода .....	34
<b>Лысков Н.В.</b> Катодные материалы для твердооксидных топливных элементов .....	38
<b>Блинов Д.В., Дуников Д.О.</b> Металлогидридная установка для безопасного хранения водорода .....	39
<b>Фурсиков П.В.</b> Экспериментальные и теоретические исследования водород-сорбирующих и водородостойких материалов .....	43
<b>Володин А.А.</b> Интерметаллиды для хранения водорода и электрохимических источников энергии .....	46
<b>Романов И.А., Дуников Д.О., Еронин А.А.</b> Модифицированный метод Сивертса для измерения РСТ-изотерм .....	51



<b>Muthukumar P.</b> Design, development and testing of metal hydride-based devices for hydrogen storage, purification and compression applications.....	54
<b>Parida A.</b> Design, development and experimental research on industrial scale metal hydride-based compression and purification system.....	56
<b>Tolj I., Radica G.</b> Proton exchange membrane fuel cells in marine applications.....	60
<b>Davids M.W., Somo T.R., Lototsky M.V., Nyamsi S.N., Tarasov B.P., Pasupathi S.</b> Hydrogen sorption performances of low-medium- and high-entropy alloys: modelling and experiment.....	64
<b>Ананьев М.В., Еремин В.А., Дыбов В.А., Ахмадеев А.Р., Стрелков С.А., Прохоров А.Д., Боровитин Д.С., Сафронов Г.С., Маркин А.А., Бочканов Ф.Ю., Старинов А.Б.</b> Материалы и технологии для создания среднетемпературных твердооксидных топливных элементов.....	69
<b>Устные доклады</b>	
<b>Арбузов А.А.</b> Водород-аккумулирующие металл-графеновые композиты.....	74
<b>Кудияров В.Н., Кенжиев А., Эльман Р.Р., Курдюмов Н., Лидер А.М.</b> Порошковая композиция на основе гидрида магния и наноразмерного Ni, полученного методом электровзрыва проводов, для высокоэффективного хранения водорода.....	78
<b>Никонова Д.И., Король А.А., Бердоносова Е.А., Чернышихин С.В., Задорожный М.Ю., Клямкин С.Н., Задорожный В.Ю.</b> Получение объёмных пористых структур селективным лазерным плавлением порошков гидридообразующих сплавов.....	82
<b>Саввотин И.М., Бердоносова Е.А., Клямкин С.Н., Король А.А.</b> Высокоэнтропийные сплавы системы Ti-Zr-V-Nb-Ta-Hf: особенности взаимодействия с водородом.....	86
<b>Можжухин С.А.</b> Влияние катализаторов Ni/ГППМ и Pd/МОФ на обратимое гидрирование магния.....	89
<b>Шамов И.Д.</b> Влияние добавок и методов плавки на водородсорбционные свойства сплавов титана с железом.....	95
<b>Ахременков Б.В.</b> Металлогидридное выделение водорода из продуктов разложения метана.....	99

<b>Шмалий С.Д., Лапшин А.Н., Володин А.А.</b> Изучение структуры и элементного состава интерметаллидов $\text{La}(\text{Ni},\text{Al})_5$ , полученных методом электродуговой плавки.....	103
<b>Свеженцева А.Ю., Казаков А.Н., Блинов Д.В.</b> Разработка и исследование металлгидридных сплавов для использования в химических источниках тока.....	107
<b>Сидоров В.Л., Баймуратова Р.К., Можжухин С.А., Дорохов В.Г., Джардималиева Г.И.</b> Рациональный подход к синтезу и каталитическая активность Pd-содержащего $\text{U}_i\text{O}-66$ в реакциях гидрирования магния и неопределенных соединений.....	111
<b>Магдалинова Н.А., Арбузов А.А., Клюев М.В.</b> Никельсодержащий графеноподобный материал в гидрировании нитробензола.....	115
<b>Гальцов-Циенциала М.С., Дудоладов А.О., Григоренко А.В., Власкин М.С.</b> Получение углерода и водорода методом пиролиза метана в керамической трубе.....	117
<b>Якушин И.О., Володин А.А.</b> Композитные катодные материалы на основе бинарных гидроксидов для щелочных источников тока.....	119
<b>Горячева Е.А., Клюев М.В., Володин А.А.</b> Формирование углерод-металлических композитов на поверхности металлгидридов.....	124
<b>Усманов Р.И., Кулаков В.И.</b> Теплоемкость гидридов кобальта.....	128
<b>Лекции</b>	
<b>Лотоцкий М.В.</b> Газофазные приложения металлгидридов.....	132
<b>Тарасов Б.П.</b> Водородные и металлгидридные технологии: спецкурс.....	135
<b>Шмыглева Л.В., Бельмесов А.А., Левченко А.В.</b> Низкотемпературные водородно-воздушные топливные элементы: принцип работы, основные материалы и конструкционные решения.....	141
<b>Фурсиков П.В.</b> Физико-химические методы исследования водород-сорбирующих и водородостойких материалов.....	142
<b>Володин А.А.</b> Металлгидридные электро-химические источники тока.....	143
<b>Арбузов А.А.</b> Углеродные материалы для водородных технологий.....	149
<b>Доклады молодых ученых</b>	

<b>Можжухин С.А.</b> Влияние Ni катализатора на кинетику обратимой реакции разложения $MgH_2$ .....	151
<b>Ахрименков Б.В.</b> Плазмохимическое разложение метана с металлгидридным выделением водорода.....	153
<b>Шамов И.Д.</b> Новые композитные материалы на основе модифицированного интерметаллида TiFe и системы хранения водорода на их основе.....	157
<b>Рубан Е.А., Ханин Д.А., Рыкалина У.С., Махно Д.Д., Душик В.В., Кузнецов В.В.</b> Электрокатализатор на основе платины, осаждённый на карбид вольфрама для электрохимических применений.....	161
<b>Рыкалина У.С., Рачко С.Ю., Рубан Е.А., Душик В.В.</b> Электроактивный материал электрода на основе карбида вольфрама, полученный химическим осаждением из газовой фазы.....	164
<b>Баранникова А.С., Щербаков И.Н.</b> Каталитические свойства комплексов Ni(II) на основе бис-тиосемикарбазонов диацетила.....	166
<b>Шиховцев А.В.</b> Водород-генерирующие системы на основе боргидрида натрия для мобильных источников энергии.....	171

ISBN 978-5-91845-115-1



9 785918 451151