

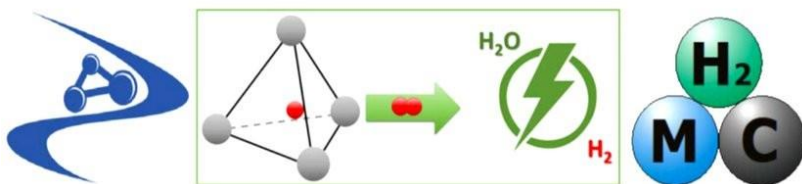
Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральный исследовательский центр проблем химической физики
и медицинской химии РАН

Институт нефтехимического синтеза РАН им. А.В. Топчиева РАН

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН

Ивановский государственный университет

НИИ наноматериалов (ИвГУ)



ВОДОРОДНЫЕ И МЕТАЛЛОГИДРИДНЫЕ ЭНЕРГОТЕХНОЛОГИИ

**Четвертая молодежная школа
для студентов, аспирантов и молодых ученых**

Россия, Иваново, 16–20 июня 2025 г.

Иваново
Издательство «Ивановский государственный университет»
2025

УДК 620.93
ББК 31.1+24.5
В624

Водородные и металлгидридные энерготехнологии :
сборник научных трудов Четвертой молодежной школы для
студентов, аспирантов и молодых ученых, Россия, Иваново, 16–
20 июня 2025 г. – Иваново : Иван. гос. ун-т, 2025. – 107 с.
ISBN 978-5-7807-1495-8

В сборник включены статьи участников Четвертой молодежной школы для студентов, аспирантов и молодых ученых «Водородные и металлгидридные энерготехнологии», которая состоялась в рамках X Всероссийской школы-конференции «Органические и гибридные наноматериалы» на базе Ивановского государственного университета в г. Иваново 16–20 июня 2025 г. Материалы школы посвящены проблемам водородной энергетики, химических источников тока.

Издание адресовано студентам, аспирантам, исследователям, работающим в этих областях, а также преподавателям соответствующих разделов физики и химии.

*Выпускается по решению редакционно-издательского совета
Ивановского государственного университета*

Редакционная коллегия:

канд. хим. наук **М.В. Лотоцкий**
д-р хим. наук **Б.П. Тарасов**
д-р хим. наук, проф. **М.В. Клюев**
канд. хим. наук **А.Н. Лапшин**
канд. хим. наук, доц. **Н.А. Магдалинова**

ISBN 978-5-7807-1495-8

© ФГБОУ ВО «Ивановский
государственный университет», 2025

ПРЕДИСЛОВИЕ

Важнейшей задачей современной науки является удовлетворение растущего потребления энергии, как промышленным производством, так и отдельными домохозяйствами. Источниками энергии являются не только ископаемое топливо, но возобновляемые ресурсы (ветер, Солнце, приливы и др.). В этой связи большое внимание уделяется экологичному водороду. Использование водорода в качестве источника энергии подразумевает решение сопутствующих задач: производства, транспортировки, хранения, использования водорода. Эта область современной науки бурно развивается и новая информация накапливается весьма быстро. Для обмена новыми знаниями удобно использовать формат конференции с элементами научной школы для молодежи. С одной стороны, «школьники» слушают лекции признанных ученых, а, с другой, выступают сами и могут рассчитывать на консультации специалистов.

Общемировая тенденция к расширению использования возобновляемых источников энергии, обусловленная необходимостью повышения эффективности и снижения затрат, а также смягчения последствий изменения климата, привела к значительному расширению исследований в области производства, хранения, распределения и конечного использования возобновляемой энергии. Центральное место в данной области занимает использование водорода в качестве чистого и эффективного энергоносителя. Поэтому важным направлением подготовки специалистов являются водородные энерготехнологии. С целью ознакомления студентов, аспирантов и молодых ученых с современным состоянием отечественных и зарубежных работ и последними достижениями по данному направлению, с упором на разработку водород-аккумулирующих материалов на основе металлгидридов и их интегрирование в водородные энерготехнологические системы, с 2022 года в рамках профильных научных конференций ежегодно проводятся Молодежные школы «Водородные и металлгидридные энерготехнологии». Организация I–III Молодежных школ проводилась в рамках Мегагранта «Металлогидридные технологии: от материалов к водородным системам хранения и преобразования энергии» под руковод-

ством ведущего ученого из ЮАР Лотоцкого М.В., в рамках которого создана Лаборатория металлгидридных энерготехнологий в составе Комплекса лабораторий водородного материаловедения в Федеральном Исследовательском центре проблем химической физики и медицинской химии РАН (ФИЦ ПХФ и МХ РАН).

Первая школа была успешно проведена в Санкт-Петербурге 21–23 ноября 2022 года в Физико-техническом Институте им. А.Ф. Иоффе в рамках конференции «Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики». По общему мнению, школа прошла успешно и была полезна студентам аспирантам и молодым ученым для ознакомления с современным состоянием исследований и для подготовки квалифицированных молодых кадров в области водородных и металлгидридных энерготехнологий. Десяти особо активным молодым участникам были вручены Сертификаты об обучении в школе.

Вторая Молодежная школа проведена в Ивановском государственном университете 20–23 июня 2023 г. в рамках Девятой Всероссийской школы-конференции «Органические и гибридные наноматериалы». Ведущие российские и зарубежные (ЮАР, Хорватия) специалисты выступили с содержательными лекциями, охватывающими практически все аспекты водородной энергетики: новые материалы и установки, топливные элементы, получение и хранение водорода и др. Общее число участников школы, включая студентов старших курсов ИвГУ, составило более 100 человек. Двенадцать студентов, аспирантов и молодых ученых получили Сертификаты об обучении.

Третья школа с международным участием в рамках Мегагранта «Металлогидридные технологии: от материалов к водородным системам хранения и преобразования энергии» прошла в ФИЦ ПХФ и МХ РАН (г. Черноголовка Московской обл.) 1–4 октября 2024 г. В рамках Школы было прочитано 9 лекций ведущих российских ученых, а также (дистанционно) – иностранных ученых, представляющих Индию, Хорватию и ЮАР. С краткими сообщениями о результатах проводимых исследований также выступили молодые ученые – слушатели школы, в том числе молодые исполнители мегагранта. В рамках школы была проведена презентация учебного пособия руководителей

Школы М.В. Лотоцкого и Б.П. Тарасова «Водородные и металлгидридные энерготехнологии». Сертификаты об обучении и ценные подарки были вручены 15 наиболее активным молодым участникам школы.

Несмотря на окончание Мегаранта, в рамках Десятой Всероссийской школы-конференции «Органические и гибридные наноматериалы» организована Четвертая Молодежная школа для студентов и молодых ученых «Водородные и металлгидридные энерготехнологии». Тематика лекций, проведенных в рамках Молодежной школы, охватывает различные аспекты водородных энерготехнологий с упором на проблемы водородного материаловедения, комплексное решение которых обеспечит преодоление критических проблем водородных энерготехнологий и тем самым будет способствовать их широкому внедрению.

*От имени Оргкомитета:
Лотоцкий М.В., Ключев М.В., Тарасов Б.П.*

ВОДОРОДНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ И ВОДОРОДНОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

Тарасов Б.П.

ФИЦ Проблем химической физики и медицинской химии РАН,
г. Черноголовка, Московская область, Россия

Общемировая тенденция борьбы за уменьшение концентрации CO_2 в атмосфере и связанного с этим повышения температуры требует перехода к «безуглеродным» технологиям в различных областях промышленности (рис. 1) [1, 2].

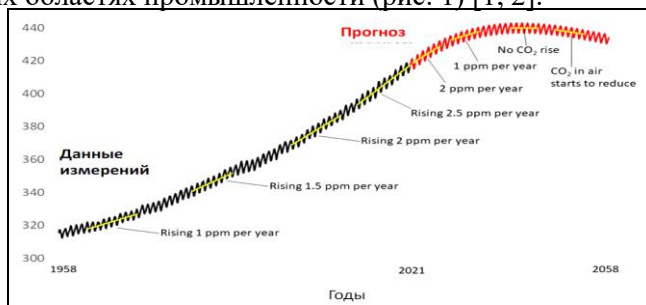


Рис. 1. Изменение концентрации CO_2 в атмосфере в ppm (измерения до 2021 г. и прогноз до 2058 г.): <https://www.metoffice.gov.uk>

В энергетике это приводит к уменьшению потребления нефти и газа и увеличению доли возобновляемых источников энергии, атомных электростанций и гидроэлектростанций (рис. 2).

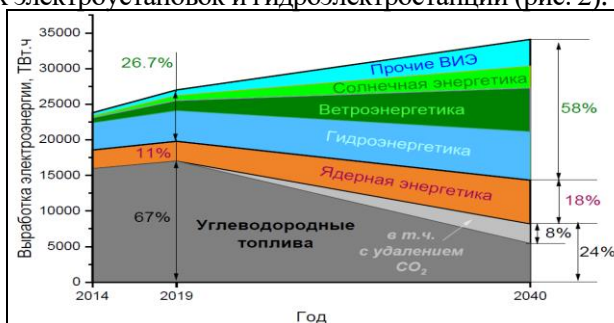


Рис. 2. Структура мировой энергетики по данным 2014–2019 гг. и прогнозу на 2020–2040 гг. Международного энергетического агентства

Многие проблемы с изменением климата можно решить с использованием водорода в качестве энергоносителя для выравнивания разницы между производством и потреблением электроэнергии, в качестве реагента в химической промышленности, восстановителя в металлургии и т.д. Поэтому в настоящее время продолжается расширение исследований в области водородных технологий – производства, хранения, распределения и использования водорода, особенно получаемого без использования углеводородов (рис. 3).

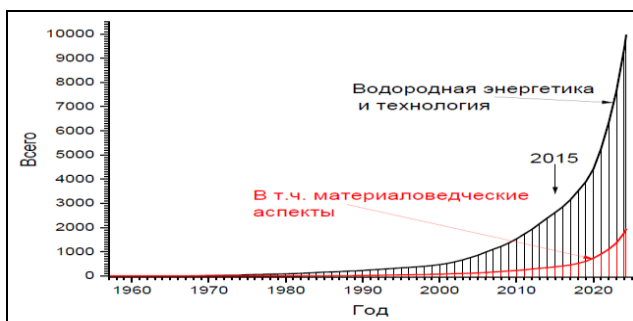


Рис. 3. Количество публикаций по водородным технологиям по базе Scopus (Лотоцкий М.В., выборка от 23.03.2024 г.)

Решение проблем водородных технологий требует проработки ряда материаловедческих проблем, связанных с необходимостью разработки эффективных и надежных материалов. В области безопасного хранения и транспортировки водорода требуются высокоэффективные водород-аккумулирующие и водород-нейтральные конструкционные материалы. Последнее связано с особыми требованиями к конструкционным материалам из-за чрезвычайно высокой проницаемости, реакционной способности и взрывоопасности водорода, особенно – в атомарном состоянии [1–3].

В настоящее время сформировалась особая область науки, направленная на создание конструкционных и функциональных материалов, удовлетворяющих требованиям технологии производства, хранения, транспортировки и применения водорода с учетом требований техники безопасности, – водородное материаловедение. Основная черта современного материаловедения, в

том числе водородного, – междисциплинарность, поскольку стоящие перед ним задачи не могут быть решены в рамках одной научной дисциплины [1–3].

Охрупчивание и разрушение конструкционных материалов при воздействии водорода характерно практически для всех сталей. Это явление иногда называют «водородной коррозией» или «водородной болезнью», поскольку может проявляться неожиданно и материал резко теряет функциональные свойства (пропускает водород, ухудшается пластичность и прочность). Известно несколько причин «водородной болезни» [1, 4–7].

Водород может попадать в расплав и оставаться в нем (в растворенном состоянии) после затвердевания. Водород может появиться в сплаве при тепловой обработке, сварке, гальванизации, коррозии и т.д. Рекомбинация атомарного водорода в молекулярный на дислокациях и в нанопорах приводит к резкому возрастанию давления и зарождению трещин в металле (рис. 4):

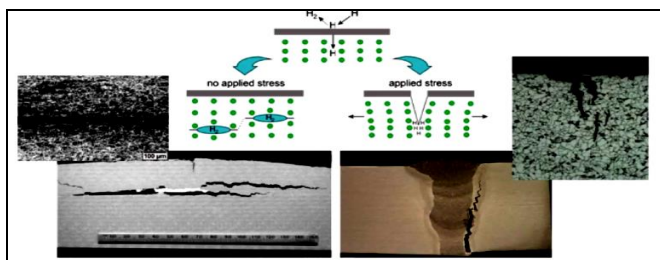
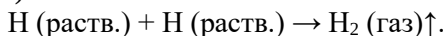
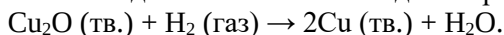
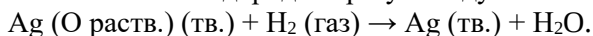


Рис. 4. Схема водородного растрескивания конструкционных материалов

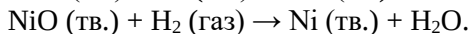
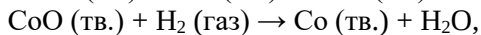
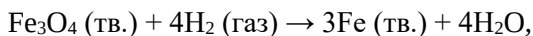
Для меди и ее сплавов причины водородного охрупчивания связаны с наличием в меди закиси, которая при взаимодействии с водородом (особенно при высоких температурах) восстанавливается до металлической меди с образованием воды:



Серебро и его сплавы растворяют кислород, который при нагревании сплава в водороде образует воду:

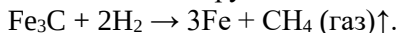


Железо, кобальт, никель и их сплавы содержат оксиды, восстановление которых также приводит к развитию «водородной болезни»:

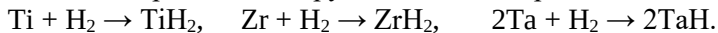


Вода в нанопорах и дислокациях при нагревании превращается в пар, при охлаждении – в лед. Все это приводит к нарушению связей между кристаллитами, вследствие чего металлы и сплавы становятся менее пластичными и прочными, дают трещины и не выдерживают динамические нагрузки.

Стали углеродистые при взаимодействии с водородом могут образовать метан, выделение которого может привести к растрескиванию конструкционных материалов:



Титан, цирконий, тантал и их сплавы при нагревании в водороде могут образовать гидриды с увеличением элементарной ячейки, что приводит к охрупчиванию материала:



Для работы с водородом, особенно для его длительного хранения и транспортировки, требуются особые конструкционные материалы. Они не должны иметь нанопоры и дислокации, содержать примеси гидридообразующих металлов, кислорода и углерода, требуют специального отжига. Существующие трубопроводы для транспортировки водорода существенно отличаются от трубопроводов природного газа по составу и в 2–3 раза дороже, гарантийный срок их эксплуатации существенно меньше, а требования по эксплуатации и технике безопасности намного строже. Кроме того, необходимо строго соблюдать технологические режимы приготовления и регулярно обследовать конструкционные материалы, эксплуатирующиеся в водородных средах [4–7].

Количество публикаций в мире, посвященных изучению водородного охрупчивания, резко увеличивается, особенно в США, Японии, КНР, Южной Корее, ФРГ и др. (рис. 5) [4–7]. К сожалению, в России мало публикаций по исследованию влияния водорода на конструкционные материалы.

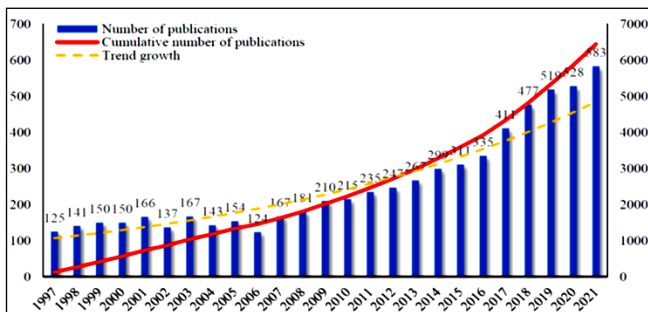


Рис. 5. Число публикаций по водородному охрупчиванию материалов [5]

Для широкого использования водорода в качестве энергоносителя в водородной энергетике, химического реагента в химической промышленности, восстановителя в металлургии необходимо больше внимания уделять водородному материаловедению и созданию водород-нейтральных конструкционных материалов и покрытий. Для контроля и обследования таких материалов в процессе эксплуатации необходимо разработать экспресс-методы оценки влияния водорода на конструкционные материалы, чтобы предотвратить возникновение «водородной болезни», утечек водорода и избежать возможности самовозгорания водорода. Необходимо изучить влияние водорода на микроструктуру конструкционных материалов, используемых в системах хранения и транспортировки водорода, поскольку они играют решающую роль в переносе водорода, выступая либо в качестве ловушек водорода, либо в качестве путей его быстрой диффузии, тем самым, повышая устойчивость к водородному охрупчиванию. Важно разработать водород-защитные покрытия, препятствующие водородному охрупчиванию материалов, особенно при высоких давлениях и температурах [4–7].

В докладе представлены и обсуждены результаты работ, выполненных в рамках Госзадания (№ гос. регистрации 124013000692-4), ФЦП «Россия-Африка» (Соглашение № 075-15-2024-654) и Гранта РНФ (Соглашение № 23-13-00418).

1. Тарасов Б.П., Лотоцкий М.В. Водородные и металл-гидридные энерготехнологии: Учебное пособие. Черноголовка: ФИЦ ПХФ и МХ РАН, 2024. 250 с.

2. Тарасов Б.П., Лотоцкий М.В. Водородные и металл-гидридные энерготехнологии: современное состояние и проблемы коммерциализации. // Органические и гибридные наноматериалы: получение, исследование, применение: монография / под ред. В.Ф. Разумова, М.В. Ключева. – Иваново: Иван. гос. ун-т, 2023. – 404 с. 500 экз., глава 1, с. 5–30.

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

4. Wood D.A. Critical review of development challenges for expanding hydrogen-fuelled energy systems // Fuel. 2025. V. 387. Art. 134394.

5. Zhou C., Ren Y., Yan X., Zheng Y., Liu B. A bibliometric and visualized overview of hydrogen embrittlement from 1997 to 2022 // Energies. 2022. V. 15. Art. 9218.

6. Zhou C., Yan X., Wang H., Huang Y., Xue J., Li J., Li X., Han W., Advancements in hydrogen embrittlement of selective laser melting austenitic stainless steel: Mechanisms, microstructures, and future directions // Materials Science & Technology. 2025. V. 230. P. 219-235.

7. Campari A., Ustolin F., Alvaro A., Paltrinieri N. A review on hydrogen embrittlement and risk-based inspection of hydrogen technologies // Int. J. Hydrogen Energy. 2023. V. 48. P. 35316-35346.

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ МЕТАЛЛОГИДРИДНЫХ ЭНЕРГОТЕХНОЛОГИЙ В МИРЕ

Лотоцкий М.В.

ФИЦ Проблем химической физики и медицинской химии РАН,
г. Черноголовка, Московская область, Россия
HySA Systems, University of the Western Cape (UWC), South Africa

Основная проблема водородной энерггетики заключается в обеспечении компактного и безопасного хранения водорода, поскольку при нормальных условиях 1 кг газообразного H_2 занимает более 11 м³, что требует его значительного уплотнения. Традиционные методы сжатия (давление до 700 бар) и ожижения (температура ниже $-253\text{ }^{\circ}\text{C}$) водорода являются энергоемкими и связаны с проблемами безопасности. Поэтому особое внимание уделяется исследованиям и разработкам в области хранения водорода на основе водород-аккумулирующих материалов [1, 2].

Металлогидридные водород-аккумулирующие материалы характеризуются чрезвычайно широкими диапазонами рабочих давлений водорода (от глубокого вакуума до тысяч атмосфер при температурах от -40 до $+500\text{ }^{\circ}\text{C}$) с возможностью регулирования данного параметра путем изменения компонентного состава. Они характеризуются чрезвычайно высокой водородоемкостью в пересчете на единицу объема (до полутора – двухкратной плотности жидкого водорода) и могут быть использованы в различных приложениях, включая хранение и компримирование водорода, хранение и преобразование тепла, никель – металлогидридные аккумуляторы, вакуумно-плазменные технологии (рис. 1). Металлогидриды характеризуются исключительной технологической гибкостью, которая позволяет эффективно использовать их в ряде нишевых приложений, в том числе для обеспечения альтернативных методов хранения водорода. Такая гибкость обусловлена уникальным сочетанием свойств металлогидридов, позволяющих объединять несколько функциональных операций (например, хранения, очистки и компримирования водорода) в едином многофункциональном устройстве [3].

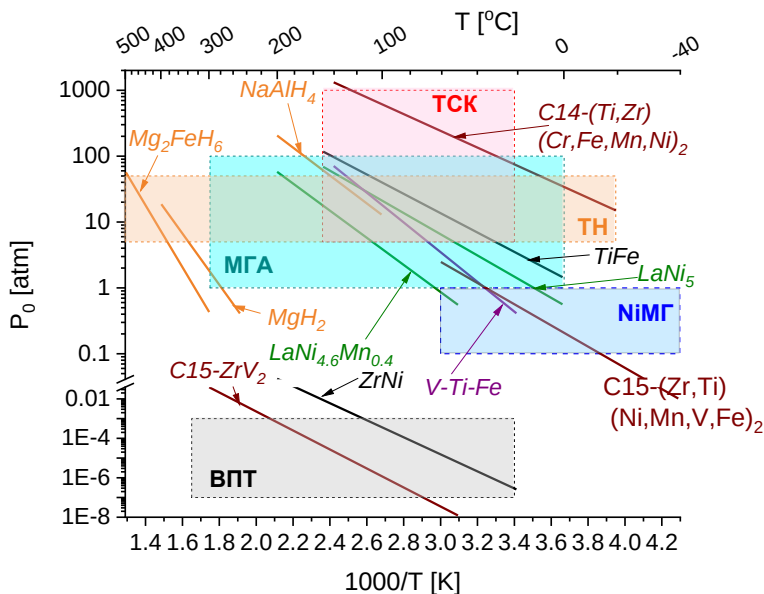


Рис. 1. Равновесные давления диссоциации и области применения некоторых гидридов: ВПТ – вакуумно-плазменные технологии (геттеры и источники изотопов водорода низкого давления),

NiMG – никель – металлогидридные аккумуляторы,

МГА – металлогидридные аккумуляторы водорода,

TH – тепловые насосы, системы хранения и преобразования теплоты,

TСК – термосорбционные компрессоры водорода

В докладе рассмотрены основные особенности и современное состояние разработок в области металлогидридных энерготехнологий. Показана перспективность стационарных металлогидридных систем хранения водорода (рис. 2), в том числе аккумуляторов водорода в составе среднемасштабных интегрированных энергосистем на основе возобновляемых источников энергии (рис. 3), либо аккумуляторов водорода на борту транспортных средств, требующих противовеса (рис. 4), а также – металлогидридных термосорбционных компрессоров в составе водородных заправочных станций (рис. 5).

В докладе представлены и обсуждены результаты работ, выполненных в рамках проектов ФИЦ ПХФ и МХ РАН по про-

грамме международного научного сотрудничества РФ со странами Африки (соглашение с Минобрнауки РФ № 075-15-2024-654), а также гранта РНФ (соглашение № 23-13-00418). Финансирование работы со стороны ЮАР осуществлялось Департаментом науки, технологий и инноваций (DSTI) в рамках водородной программы ЮАР (HySA); направление КР6 «Металлогидридные материалы и технологии».



Рис. 2. Металлогидридные аккумуляторы водорода емкостью до 250 кг H_2 производства компании GKN Hydrogen (Германия)

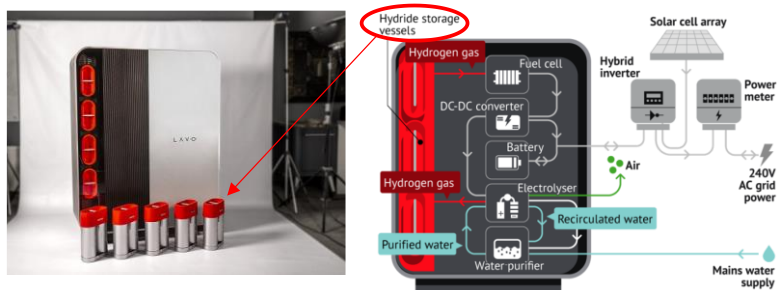


Рис. 3. Система хранения энергии производства компании LAVO (Австралия) (до 40 кВт·ч, мощность на нужды потребителя до 5 кВт) с металлогидридными аккумуляторами водорода

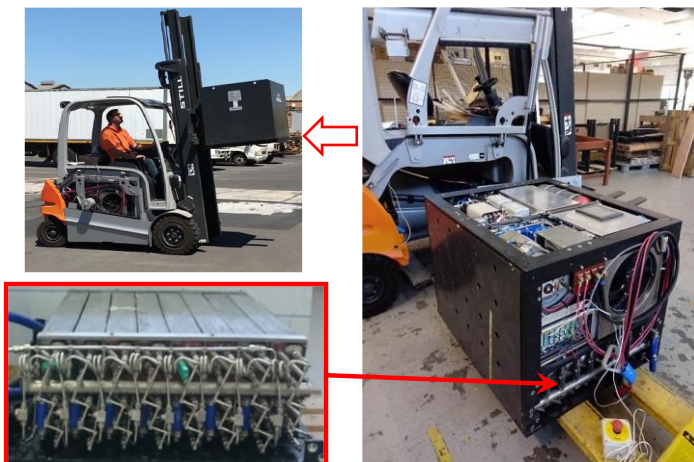


Рис. 4. Водородный погрузчик с металлгидридным аккумулятором водорода (2 кг H_2), разработанный центром компетенции HySA Systems (ЮАП)



Рис. 5. Металлогидридный термосорбционный компрессор (30–450 бар, 22.5 м³/ч) в составе водородной заправочной станции, разработанный в рамках проекта ЕС «COSMHYC»

1. Demirocak D.E. Hydrogen Storage Technologies // in: Nanostructured Materials for Next-Generation Energy Storage and Conversion. – Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2017. P. 117-142.

2. Bosu S., Rajamohan N. Recent advancements in hydrogen storage – Comparative review on methods, operating conditions and challenges // Int. J. Hydrogen Energy. 2024. V. 52. P. 352-370.

3. Lototsky M.V., Tarasov B.P., Yartys V.A. Gas-phase applications of metal hydrides // Journal of Energy Storage. 2023. V. 72, art. 108165.

ГИДРИДООБРАЗУЮЩИЕ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫЕ СПЛАВЫ ДЛЯ ВОДОРОДНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

Клямкин С.Н.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
химический факультет, г. Москва, Россия

Рассмотрены особенности взаимодействия с водородом высокоэнтропийных сплавов и перспективы их применения в области водородной энергетики в качестве аккумуляторов водорода, мембран и геттеров.

Ключевые слова: водород, гидриды, сплавы, хранение водорода, геттеры, мембраны.

Многокомпонентные сплавы с близким к эквипроцентному соотношением компонентов – так называемые высокоэнтропийные сплавы (ВЭС) – выделяют в качестве самостоятельного класса материалов благодаря специфической структуре и комбинации уникальных физических и химических свойств. Особый интерес вызывают водородсорбционные свойства ВЭС, во многом отличные от классических гидридообразующих соединений. Настоящая работа посвящена последним достижениям в области дизайна активных по отношению к водороду ВЭС, методики их получения, структурным особенностям и закономерностям фазовых превращений при абсорбции/десорбции водорода [1–3]. На основе полученных теоретических и эксперимен-

тальных данных обсуждаются возможности практического применения в технологиях водородной энергетики.

Методом термодинамического моделирования было показано, что необходимым условием формирования однофазных ВЭС является минимальная величина парных энтальпий смешения в соответствующих бинарных металлических системах. Проведенный расчет позволил выделить серию пятикомпонентных сплавов в системе Ti-Zr-V-Nb-Ta-Hf, для которых были использованы различные методы синтеза. При изучении взаимодействия с водородом с целью устранения стадии высокотемпературной активации применили способ нанесения субмикронного палладиевого покрытия, что дало возможность впервые оценить термодинамические параметры гидридообразования в ходе прямых калориметрических измерений [2]. Полученные данные позволили заключить, что наиболее перспективными для данной группы сплавов являются создание металлических безпалладиевых мембран для очистки водорода и водородные геттеры для вакуумных устройств.

Выполнено в рамках Госзадания, тема № 122012400186-9.

1. Zadorozhnyy V., Tomilin I., Berdonosova E., et. al. // Journal of Alloys and Compounds. 2022. V. 901. P. 163638.

2. Savvotin I., Berdonosova E., Korol A., et. al. // Journal of Alloys and Compounds. 2024. V. 1005. P. 176022.

3. Yudin S., Volodko S., Savvotin I., et al. // Journal of Alloys and Compounds. 2024. V. 999. P. 175038.

SOUTH AFRICAN HYDROGEN PROGRAM AND METAL HYDRIDE RELATED ACTIVITIES AT HySA SYSTEMS CENTRE OF COMPETENCE

Davids M.W., Lototskyy M., Pasupathi S.

HySA Systems, University of the Western Cape (UWC), South Africa

Abstract

Considering the global energy scenario and the significant increase in CO₂ concentration in the atmosphere, there is a need to shift towards a hydrogen-based economy to meet future energy demands without harming the environment. South Africa is uniquely positioned to lead this transition due to its abundant mineral resources, particularly Platinum Group Metals (PGMs), essential for producing Proton Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFCs) and electrolyzers. Apart from PGM's whose beneficiation is a primary goal of the HySA Strategy, South Africa is in the top-ten countries which have the highest mineral reserves of all the components (Ti, Zr, V, Ni, Mn, etc.) used as raw materials for the manufacturing of main kinds of the practically important MH alloys, particularly, AB₂- and AB₅-type. These alloys are key for hydrogen storage and compression, one of the critical challenges of a hydrogen-based economy. In recent years MH have emerged as a promising class of materials for hydrogen storage and compression application. This presentation overviews research, development, and innovation activities in South Africa in the field of metal hydrides and related technologies, mainly considering the works performed at the HySA Systems Centre of Competence hosted by South African Institute of Advanced Materials Chemistry (SAIAMC) based at the University of the Western CAPE (UWC).

Introduction

A long-term Hydrogen and Fuel Cell Technologies (HFCT) Research, Development, and Innovation (RDI) Programme was officially launched in September 2008 by the Department of Science Technology and Innovation (DSTI) in South Africa and branded

Hydrogen South Africa (HySA). The HySA strategy aims to create wealth through the beneficiation of the country's large platinum group metal (PGM) resources. Other goals include promoting equity and inclusion in the economic benefits of South African resources and developing local cost-competitive solutions in hydrogen and fuel cell technologies based on renewable resources. HySA strategy is being implemented through three Centres of Competence: Hydrogen Catalysis (HySA Catalysis; hosted by UCT and Mintek), Hydrogen Generation, Delivery and Storage (HySA Infrastructure; hosted by NWU and CSIR) and Systems Integration and Technology Validation (HySA Systems; hosted by UWC). HySA Systems was established in 2007 at the South African Institute for Advanced Materials Chemistry (SAIAMC) at the University of the Western Cape (UWC). One of the HySA Systems key activities is development and implementation of metal hydride (MH) materials and technologies. Hydrogen and fuel cells technologies are challenged by a number of problems related to safe, reliable and efficient handling of hydrogen, first of all, its compact storage and cost-efficient compression. These problems can be solved by the use of metal hydride materials based on metals and alloys able to reversibly and selectively interact with hydrogen gas. The most promising gas-phase applications of MHs include stationary and special mobile hydrogen storage [1, 2] and supply systems [3], as well as thermally driven hydrogen compressors [4, 5].

From 2022 HySA Systems MH related research activities have focused on the following key areas:

- Manufacturing of MH alloys using local feedstock with a production capacity of 50 kg/load.
- Small-to-medium-large scale (up to 50 kg H₂) metal hydride hydrogen storage tanks integrated in stationary renewable energy systems
- On-board metal hydride hydrogen storage tanks for light duty vehicles, fuel cell forklifts and underground mining vehicles
- Medium-pressure (up to 200 bar) metal hydride hydrogen compressors for industrial customers and their integration in hydrogen refuelling stations (dispensing pressure up to 200

bar) and hydrogen-utilising technological cycles (chemistry, metallurgy, etc.)

- High-pressure (up to 1000 bar) hybrid electrochemical – metal hydride hydrogen compressors and their integration in hydrogen refuelling stations (dispensing pressure up to 700 bar).

Conclusions

South Africa has established a robust foundation in research and development (R&D) of metal hydride (MH) materials and technologies, primarily driven by the strategic goal of adding value to its abundant local mineral resources, particularly those suitable for manufacturing MH materials. HySA Systems has made significant strides in developing safe and efficient technologies for hydrogen storage, compression, and purification using solid-state hydrogen storage materials (metal hydrides). These advancements have practical applications in various projects, such as MH hydrogen storage units for portable and standby power systems, on-board hydrogen storage for fuel cell-powered utility vehicles, and refuelling systems for hydrogen-fuelled forklifts. HySA Systems is thus at the forefront of R&D in MH materials and hydrogen technologies, driving advancements in hydrogen storage, compression, and system integration for diverse applications.

Acknowledgements

The MH Related Activities at SAIAMC and HySA Systems were funded by the Department of Science Technology and Innovation (DSTI) of South Africa, as well as by South African industry partners including Eskom Holdings Ltd and Impala Platinum Ltd. The international collaboration in the field was supported by the EU including FP7 ERAfrica and Horizon-2020 RISE programs.

References

1. Davids M.W., Lototskyy M., Malinowski M., van Schalkwyk D., Parsons A., Pasupathi S., Swanepoel D., van Niekerk T. Metal hydride hydrogen storage tank for light fuel cell vehicle // International Journal of Hydrogen Energy. 2019. V. 44. P. 29263-29279.
2. Lototskyy M., Tolj I., Klochko Y., Davids M.W., Swanepoel D., Linkov V. Metal hydride hydrogen storage tank for fuel

cell utility vehicles // International Journal of Hydrogen Energy. 2020. V. 45. P. 7958-7967.

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

4. Lototsky M., Davids M.W., Swanepoel D., Louw G., Klochko Y., Smith F., Haji F., Tolj I., Chidziva S., Pasupathi S., Linkov V. Hydrogen refuelling station with integrated metal hydride compressor: Layout features and experience of three-year operation // International Journal of Hydrogen Energy. 2020. V. 45. P. 5415-5429.

5. Lototsky M.V., Davids M.W., Swanepoel D., Ehlers R., Klochko Y., Gizer G., Pasupathi S., Linkov V., Yartys V.A. Development of a high-pressure 700 bar metal hydride hydrogen compressor, Journal of Energy Storage. 2024. V. 98. P. 113072.

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ТВЕРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Лысков Н.В.

ФИЦ Проблем химической физики и медицинской химии РАН,
г. Черноголовка, Московская область, Россия

Внедрение инновационных технологий преобразования химической энергии топлива в электричество представляет собой одно из ключевых направлений развития энергетики. Основными критериями новых энергетических технологий являются экологическая чистота и экономическая привлекательность. Технология твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) является одной из активно развивающихся областей водородной энергетики. Ее развитие открывает новые возможности применения в энергетике, промышленности и авиации.

Последние исследования выделяют несколько ключевых направлений, требующих углубленной проработки.

Одним из перспективных направлений является применение коксового и доменного газов в твердооксидных топливных элементах [1]. Высокое содержание водорода в коксовом газе делает его пригодным для генерации электроэнергии с помощью ТОТЭ. Однако при реализации данного подхода существует ряд серьезных проблем, включающих зауглераживание, отравление серой и загрязнение смолами. Для решения этих проблем требуется разработка новых электродных материалов, устойчивых к воздействию углеводородов и присутствию сероводорода, а также адаптация газовых смесей и инфраструктуры для их использования в твердооксидных элементах. В перспективе необходимо сосредоточиться на разработке усовершенствованных материалов и проведении демонстрационных испытаний ТОТЭ в промышленных масштабах (системы мощностью в несколько МВт).

В авиационной отрасли твердооксидные топливные элементы рассматриваются как альтернатива традиционным реактивным двигателям [2]. Однако на текущем этапе системы ТОТЭ проигрывают по массогабаритным характеристикам даже для длительных перелетов. Наиболее реалистичным вариантом применения в ближайшей перспективе являются гибридные системы, работающие на авиационном топливе, где разница в массе становится незначительной при длительности полета около 8 часов. В будущем повышение эффективности хранения жидкого водорода (до 25–50% гравиметрической плотности) может сделать комбинированные системы на основе твердополимерных/твердооксидных топливных элементов конкурентоспособными для рейсов продолжительностью более 6–7 часов. При этом твердополимерные топливные элементы лучше подходят для коротких перелетов благодаря высокой удельной мощности, а ТОТЭ более эффективны для средних и длительных рейсов. Для дальнейшего развития данного направления необходимы комплексные оценки жизненного цикла работы таких устройств и исследование экономической целесообразности их использования.

Еще одно перспективное направление в области развития ТОТЭ связано с внедрением металл-поддерживающих конструкций, интерес к которым обусловлен необходимостью снижения стоимости производства таких устройств за счет снижения затрат на материалы, повышения механической прочности и ускоренного термического циклирования [3]. Вместе с тем остается ряд проблем, обуславливающих протекание процессов деградации: коррозия и взаимная диффузия переходных металлов (Fe/Cr/Ni), несоответствие коэффициентов термического расширения, сложности в производстве (высокотемпературный обжиг, низкотемпературные методы нанесения функциональных слоев методами плазменного напыления). Для решения этих проблем предлагается использовать защитные покрытия (шпинели, перовскиты), а также современные методы нанесения, такие как электрофоретическое осаждение и гибридные технологии. Однако ключевым барьером для коммерциализации по-прежнему остается необходимость детального технико-экономического обоснования внедрения новых материалов и процессов. В этой связи для успешного внедрения технологии ТОТЭ необходимо сосредоточиться на следующих аспектах:

1. Разработка новых электродных материалов, устойчивых к деградации;
2. Применение протон-проводящих электролитов для снижения рабочих температур;
3. Создание гибридных конструкций ТОТЭ (например, обратимых ТОТЭ для металлургических предприятий);
4. Оптимизация очистки и состава отходящих газов.

Что касается усовершенствования методов изготовления ТОТЭ, то необходимо развивать масштабируемые и экономичные методы их производства, технологии получения бездефектных газоплотных тонкопленочных электролитов.

Таким образом, можно отметить, что технология ТОТЭ демонстрирует значительный прогресс с точки зрения практического использования, но для ее широкомасштабного внедрения в металлургии, авиации и водородной энергетике необходимо преодолеть ряд ключевых барьеров, направленных на улучшение устойчивости материалов к деградации, снижение веса и стоимости систем. Дальнейшие исследования и разработки в

данной области должны быть направлены на решение этих проблем, чтобы обеспечить переход от лабораторных образцов к коммерчески успешным решениям.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (грант № 25-29-00323, <https://rscf.ru/project/25-29-00323/>).

1. Czachor M.M., Laycock C.J., Guwy A.J. Utilisation of steelmaking waste gases in solid oxide cell technology: Opportunities, challenges and future directions // Fuel. 2025. V. 389. Is. 134619. P. 1-13.

2. Peyrani G., Marocco P., Gandiglio M., Biga R., Santarelli M. Solid oxide fuel cells for aviation: A comparative evaluation against alternative propulsion technologies // eTransportation. 2025. V. 24. Is. 100408. P. 1-14.

3. Vafakhah S., Kaur G., Giddey S. Metal-supported solid oxide cells advancements and challenges // International Journal of Hydrogen Energy. 2025. V. 111. P. 833–847.

ПРОЦЕССЫ ТЕПЛОМАССООБМЕНА В МЕТАЛЛОГИДРИДНЫХ УСТРОЙСТВАХ ХРАНЕНИЯ И ОЧИСТКИ ВОДОРОДА

Блинов Д.В.^{1,2}

¹Объединенный Институт Высоких Температур РАН,
г. Москва, Россия

²Национальный исследовательский университет «МЭИ»,
г. Москва, Россия

В докладе рассмотрены основные проблемы при создании эффективных устройств хранения и очистки водорода с использованием металлгидридов. Обсуждаются кризисные явления, возникающие в процессе работы устройств хранения и очистки

водорода, приводящие к срыву режимов зарядки/разрядки, падению эффективности извлечения водорода из газовой смеси.

Согласно отчету Международного Энергетического Агентства (МЭА), в 2023 году мировой спрос на водород достиг нового максимума – более 97 млн тонн, что на 2.5% больше, чем в 2022 году. Спрос непрерывно рос на протяжении нескольких десятилетий, за исключением 2020 года, когда пандемия COVID-19 привела к резкому снижению спроса. По оценкам МЭА, за 2024 год мировой спрос на водород может приблизиться к 100 млн тонн [1].

Однако для реализации преимуществ водорода и построения экономически самодостаточной водородной промышленности в Российской Федерации необходимо принять комплекс мер, изложенных в Энергетической стратегии Российской Федерации на период до 2035 года [2], Концепции развития водородной энергетики [3], Дорожной карте «Развитие водородной энергетики в Российской Федерации до 2024 года» [4], Технологической стратегии развития водородной энергетики в Российской Федерации до 2035 года, а также доработанный проект Комплексной программы развития низкоуглеродной водородной энергетики в Российской Федерации. Одной из ключевых задач является создание инфраструктуры для транспортировки и потребления водорода и энергетических смесей на его основе, а также развитие отечественных низкоуглеродных технологий производства, хранения, транспортировки и использования водорода.

Перспективными материалами для решения вопросов хранения и очистки водорода, разработки систем компримирования, систем аккумуляции тепловой и электрической энергии являются обратимые гидриды интерметаллических сплавов (ИМС). Кроме того, ИМС используются также в качестве анодов никель-металлогидридных (Ni-MH) источников тока, щелочных топливных элементов и электролизеров [5]. Металлогидридные системы очистки и хранения водорода на основе ИМС перспективны для разделения водорода из газовых смесей, а также для создания систем аккумулирования энергии для автономных стационарных энергоустановок, в том числе на осно-

ве ВИЭ, за счет гибких возможностей регулирования параметров сорбции/десорбции водорода [6–8].

Однако развитие и совершенствование металлгидридных устройств сдерживается рядом проблем, связанных с процессами тепломассообмена внутри засыпки поглощающего сплава: в активированном состоянии водородопоглощающие материалы представляют собой мелкодисперсные порошки с размером частиц порядка 1–10 мкм, обладающие сравнительно низкой эффективной теплопроводностью (порядка 1 Вт/м·К), зависящей от давления заполняющего газа и концентрации поглощенного водорода в частицах сплава. Недостаточно эффективный подвод и отвод тепла к засыпке водородопоглощающего материала в сочетании с большим тепловым эффектом реакции поглощения/выделения водорода (например, для интерметаллида LaNi_5 теплота реакции равна 30 кДж/моль H_2 (1.3 МДж/норм.м³), что составляет 12.5% от низшей теплоты сгорания водорода) приводит к существенному снижению скорости поглощения и выделения водорода устройством (т.н. «кризис тепломассообмена» [9]), кроме того, наличие неабсорбируемых газов в водороде не только снижает скорость зарядки устройства, но может также отравить поверхность водородопоглощающего сплава [10–12].

Решение проблемы интенсификации тепломассопереноса в металлгидридных устройствах является одним из наиболее актуальных направлений исследований [13].

Оптимизация металлгидридных устройств сосредоточена на вопросах интенсификации теплообмена в водородпоглощающих материалах. Здесь можно выделить два основных направления:

- развитие поверхности теплообмена, заключающееся во введении в засыпку водородопоглощающих материалов дополнительных теплообменных поверхностей для интенсификации процесса теплоотдачи (создание оребрения, введение дополнительных каналов для течения теплоносителя внутри засыпки, утончение слоя водородопоглощающего материала и т.п.)
- изменение теплофизических свойств засыпок водородопоглощающих материалов с целью повышения их эффективной теплопроводности (смешивание и/или спекание с порошками высокотеплопроводных материалов – алюминия, меди с повы-

шением эффективной теплопроводности засыпки до 3–6 Вт/м²К).

В лаборатории водородных энергетических технологий ОИВТ РАН разработаны и созданы металлгидридные устройства различных типов (картриджные, труба в трубе, гофрированные, горизонтального и вертикального расположения, реакторы проточного типа) и объемов аккумулируемого водорода (от сотен норм.л. до десятков норм.м³ водорода). Исследованы особенности тепловых процессов при работе таких устройств на чистом водороде, а также при наличии газовых примесей (N₂, CO₂, CH₄).

В лаборатории также проводятся исследования процессов при системной интеграции разработанных металлгидридных устройств с топливными элементами и электролизерами в составе энергоустановок киловаттного уровня мощности.

В докладе приведены результаты работ, выполненные за счет гранта Российского научного фонда № 25-19-00696, <https://rscf.ru/project/25-19-00696/>.

1. IEA. Global hydrogen review. URL: <https://www.iea.org/reports/global-hydrogen-review-2024> (дата обращения 15.05.2025).

2. Энергетическая стратегия Российской Федерации на период до 2035 года. URL: <https://minenergo.gov.ru/ministry/energy-strategy> (дата обращения 15.05.2025).

3. Концепция развития водородной энергетики в Российской Федерации <http://government.ru/docs/42971/> (дата обращения 15.05.2025).

4. Дорожная карта развития водородной энергетики в Российской Федерации до 2024 года <http://static.government.ru/media/files/7b9bstNfV640nCkAzCRJ9N8k7uhW8mY.pdf> (дата обращения 15.05.2025).

5. Volodin A.A., Lapshin A.N., Shmalii S.V., Tarasov B.P., Lototsky M.V. La-Mg-Ni Intermetallics for Hydrogen Storage and Electrochemical Power Sources // High Energy Chem. 2024. V. 58. P. S559-S564.

6. Lynch F.E. Metal hydride practical applications // J. Less. Common. Met. 1991. V. 172-174. P. 943-958.
7. Chen X.Y., Wei L.X., Deng L., Yang F.S., Zhang Z.X. A review on the metal hydride-based hydrogen purification and separation technology // Appl. Mech. Mater. 2014. P. 3027-3036.
8. Dunikov D.O., Borzenko V.I., Blinov D.V., Kazakov A.N. Biohydrogen purification using metal hydride technologies // International Journal of Hydrogen Energy. 2016. V. 41 (46). P. 21787-21794.
9. Dunikov D.O., Borzenko V.I. Heat and mass transfer crisis in a metal hydride accumulator // Journal of Physics: Conference Series, 2020. V. 1683. P. 052018.
10. Mordkovich V.Z., et.al. Comparative efficiency of using hydrides in industrial processes of hydrogen recovery and compression // International Journal of Hydrogen Energy. 1993. V. 18 (10). P. 839-842.
11. Sun D.W., Deng S.J. A Theoretical Model Predicting the Effective Thermal Conductivity in Powdered Metal Hydride Beds // International Journal of Hydrogen Energy. 1990. V. 15 (5). P. 331.
12. Sandrock G.D., Goodell P.D. Cyclic life of metal hydrides with impure hydrogen: Overview and engineering considerations. Journal of the Less Common Metals. 1984. V. 104. Iss. 1. P. 159-173.
13. Kudiiarov V., Elman R., Pushilina N., Kurdyumov N. 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.

МЕТАЛЛ-ИОННЫЕ АККУМУЛЯТОРЫ: МЕСТО В СОВРЕМЕННОМ МИРЕ И ПУТИ ДАЛЬНЕЙШЕГО РАЗВИТИЯ

**Шмыглева Л.В., Лочина А.А., Шиховцева А.В., Евщик Е.Ю.,
Каюмов Р.Р., Левченко А.В.**

ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН,
г. Черноголовка, Московская область, Россия

Широкое распространение таких электронных устройств, как мобильные телефоны, умные часы, фитнес браслеты, ноутбуки, электроинструмент и т.п., а также быстрое развитие рынка электротранспорта требует разработки эффективных источников энергии. Наибольшее распространение получили литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) – перезаряжаемые источники энергии, в которых между электродами через электролит движутся ионы лития.

ЛИА могут быть различной формы: пуговичные/дисковые/монеточные, цилиндрические, пакетные или призматические (рис. 1). Как и все химические источники энергии ЛИА состоит из положительного и отрицательного электродов, разделенных электролитом (в случае использования жидких электролитов необходимым компонентом является сепаратор). В докладе будут представлены основные материалы, которые сейчас используются в коммерчески выпускаемых ЛИА.



Рис. 1. Форма ЛИА

© Шмыглева Л.В., Лочина А.А., Шиховцева А.В., Евщик Е.Ю.,
Каюмов Р.Р., Левченко А.В., 2025

Несмотря на широкое распространение ЛИА за счет их высокой энергоемкости, низкого саморазряда и отсутствия эффекта памяти, такие устройства обладают и рядом недостатков: ограниченность запас лития в земной коре, большая чувствительность к переразряду и перезаряду, относительно быстрая деградации и высокая пожароопасность при повреждении или перегреве. При этом безопасность ЛИА не зависит от их размера (рис. 2).



Рис. 2. Возгорание ЛИА в различных устройствах: смартфон, ноутбук [1], электросамокат, электромобиль [1], самолет [1]

Сложность, чаще невозможность тушения ЛИА приводит к необходимости поиска или усовершенствования материалов данного типа аккумуляторов. Например, на данный момент основными перспективными активными материалами положительного электрода являются оксиды лития-никеля-марганца-кобальта, обеспечивающие высокую энергоемкость ЛИА [2], и литий-железо-фосфатные материалы, являющиеся более стабильными и безопасными [3], по сравнению с изначально и до сих пор широко применяемым кобальтатом лития.

И если безопасность устройства можно повысить за счет усовершенствования его состава, технологии сборки и дополнительных мерах защиты, то ограниченность ресурсов побуждает к переходу от литиевых к пост-литиевым аккумуляторам. Наиболее близкий по свойствам к литию, является натрий. Распространённость натрия на несколько порядков превышает

распространенность лития. Несмотря на это, натрий-ионные аккумуляторы обладают рядом своих особенностей, которые будут освещены в ходе доклада.

Работа выполнена по темам государственного задания ФИЦ ПХФ и МХ РАН №№ 125033104607-0 и 124013000692-4.

1. Mauger A., Julien C. M. Critical review on lithium-ion batteries: are they safe? Sustainable? // Ionics. 2017. V. 23. Iss. 8. P. 1933-1947.

2. Ahangari M., Szalai B., Lujan J., Zhou M., Luo H. Advancements and challenges in high-capacity Ni-rich cathode materials for lithium-ion batteries // Materials. 2024, V. 17. P. 801.

3. Kaushik S., Mehta T., Chand P., Sharma S., Kumar G. Recent advancements in cathode materials for high-performance Li-ion batteries: Progress and prospects // J. Energy Storage. 2024. V. 97. P. 112818.

ВОДОРОД-СОРБИРУЮЩИЕ НАНОКОМПОЗИТЫ И ВОДОРОДОСТОЙКИЕ СПЛАВЫ: ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

Фурсиков П.В.

ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН,
г. Черноголовка, Московская область, Россия

Разработка новых водород-аккумулирующих материалов (ВАМ) на основе гидридообразующих металлов, сплавов и интерметаллидов дает возможность успешного решения одной из основных проблем водородной энергетики и водородного материаловедения, связанной с созданием систем компактного и безопасного обратимого хранения водорода [1–3].

В докладе обсуждаются работы Комплекса лабораторий водородного материаловедения ФИЦ ПХФ и МХ РАН, в кото-

рых сочетание экспериментальных исследований и квантово-химических расчетов позволяет проводить целенаправленный поиск ВАР на основе легких металлов с улучшенными водород-сорбционными характеристиками. Результаты квантово-химических расчетов особенно важны для систем на основе магния, где данное улучшение достигается формированием наноразмерных магниевых структур [3, 4], а экспериментальные исследования взаимодействия водорода с наноразмерными частицами магния сталкиваются с трудностями [5].

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 Сиверкса. Полученные результаты обсуждены с учетом данных об изменении микроструктуры, элементного и фазового состава композитов, происходящих в ходе циклов сорбция-десорбция водорода [6–8].

Объектами квантово-химических расчетов, проводимых в рамках метода функционала плотности (DFT), являлись гомоядерный Mg_{18} и допированные Mg_{17}L ($\text{L} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) 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 сравне-

ния 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 [5, 9].

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 [10].

В лекции обсуждается, как опыт работ ФИЦ ПХФ и МХ РАН, а также результаты недавних работ других исследователей [11], позволяют рассчитывать на применимость подхода, сочетающего экспериментальные исследования и квантово-химические расчеты, и в отношении возможности объяснять механизм взаимодействия водорода с конструкционными металлическими материалами в процессах их водородного охрупчивания.

Отдельное внимание уделено влиянию водорода на ход различных участков кривых «напряжение-деформация» для конструкционных материалов. Затронуты вопросы корреляции результатов лабораторных механических испытаний и наблюдениями за реальным поведением аналогичных материалов при статических и переменных механических нагрузках в водородной среде.

В докладе приведены результаты работ, выполненных в рамках Государственного задания (Гос. рег. № 124013000692-4).

1. Tarasov B.P., Lototsky M.V. Hydrogen and metal hydride energy technologies: Current state and problems of commercialization. // High Energy Chem. 2023. V. 57. Suppl. 2. P. S95-S105.

2. Lototsky M.V., Tarasov B.P., Yartys V.A. Gas-phase applications of metal hydrides. // J. Energy Storage. 2023. V. 72. Article 108165.

3. Tarasov B.P., Fursikov P.V., Volodin A.A., Bocharnikov M.S., Shimkus Y.Ya., Kashin A.A., 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, No 25. P. 13647-13657.

4. Baimuratova R.K., Dzhardimalieva G.I., Sidorov V.L., Mozhzukhin S.A., Tarasov B.P., Lototsky M.V., Linkov V.M. Metal Organic Frameworks and their Derivatives as Catalysts of Magnesium Hydrogenation. // JPhys. Energy, 2025, in Press.

5. Charkin O.P., Maltsev A.P. Density Functional Theory Modeling of Reactions of Addition of H₂ Molecules to Magnesium Clusters Mg₁₇M Doped with Atoms M of Transition 3d Elements. // J. Phys. Chem. A. 2021. V. 125. No 11. P. 2308–2315.

6. Fursikov P.V., Fokin V.N., Fokina E.E., Arbuzov A.A., Mozhzukhin S.A., Tarasov B.P. Phase Transformations and Kinetics Peculiarities on Hydrogen Desorption by Composites Based in Magnesium–Nickel Eutectic Alloy. // High Energy Chem. 2024, V. 58. Suppl. 4. P. S491-S495.

6. Fursikov P.V., Fokin V.N., Fokina E.E., Arbuzov A.A., Khodos I.I., Lototsky M.V., Tarasov B.P. Microstructure of hydrogenated magnesium – nickel eutectic alloy based composites and its changes during hydrogen absorption/desorption cycling. // High Energy Chemistry. 2023. V. 57. Suppl. 2. P. S50-S55.

7. Fokin V.N., Fursikov P.V., Fokina E.E., Tarasov B.P. Hydrogenation of Magnesium in the Presence of ZrV₂. High Energy Chem. 2024, V. 58, Suppl. 4. P. S485-S490.

8. Fokin V.N., Fursikov P.V., Fokina E.E., Tarasov B.P. Hydrogenation of magnesium in the presence of the Ti₂Ni intermetallic. // High Energy Chemistry. 2023. V. 57. Suppl. 2. P. S44-S49.

9. Чаркин О.П. DFT моделирование изомерии допированных кластеров Mg₂₄L₂ с допантами L на поверхности и во внут-

ренной полости магниевого каркаса. // Журн. неорг. химии. 2023. Т. 68, № 4. С. 499-508.

10. Zhou C, Ren Y, Yan X, Zheng Y, Liu B. A Bibliometric and Visualized Overview of Hydrogen Embrittlement from 1997 to 2022. // *Energies*. 2022. V. 15. Article 9218.

11. Fan, X.; Mi, Z.; Yang, L.; Su, H. Application of DFT Simulation to the Investigation of Hydrogen Embrittlement Mechanism and Design of High Strength Low Alloy Steel. // *Materials*. 2023. V. 16. Article 152.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРИЛОЖЕНИЯ МЕТАЛЛОГИДРИДОВ

Володин А.А.

ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН,
г. Черноголовка, Московская область, Россия

В лекции рассматриваются различные системы преобразования энергии с использованием металлогидридов. Обсуждаются наиболее распространенные химические источники тока, приводится их классификация, а также общие представления об устройстве и принципе работы. Особое внимание уделяется электрохимическим устройствам на основе металлогидридов, демонстрируются их достоинства и недостатки, проводится обобщение работ по улучшению их производительности.

Металлы, сплавы, а также интерметаллические соединения (ИМС), способные обратимо взаимодействовать с водородом, широко используются в различных устройствах для накопления и хранения водорода. Применение металлогидридов не ограничивается только аккумулялированием водорода. На их основе можно создавать датчики и компрессоры водорода. С помощью металлогидридов можно проводить очистку и выделение водорода из смеси газов. Тепловые эффекты в процессе сорбции-десорбции водорода позволяют создавать металлогидридные тепловые насосы. Кроме того, металлогидриды используются в каче-

стве анодов никель-металлогидридных (Ni-MH) источников тока, щелочных топливных элементов и электролизеров.

Никель-металлогидридные батареи стали популярными в портативной электронике благодаря высокой энергетической плотности, устойчивости к перезаряду и хорошей экологической совместимости [1]. В плане безопасности они могут конкурировать с литий-ионными батареями несмотря на то, что по емкости и циклической стабильности уступают последним. В современных Ni-MH батареях анод изготавливается из полиметаллических сплавов, содержащих La, Ce, Nd, Pr, Mg, V, Ti, Zr, Ni, Cr, Co, Fe и другие. В качестве катода используется гидроксид никеля или полигидроксиды на его основе, а электролитом является 6–9 М водный раствор гидроксида калия. Ni-MH элементы стоят дороже, чем Ni-Cd, но обладают на 30% большей емкостью. Считается, что Ni-MH аккумуляторы не имеют эффекта памяти в отличие от Ni-Cd.

Топливные элементы предлагаются к использованию для производства электрической энергии из-за их высокого электрического КПД. Наибольшее распространение получили два типа топливных элементов: низкотемпературные твердополимерные (ТПТЭ), разрабатываемые в основном для транспорта, и высокотемпературные твердооксидные (ТОТЭ), используемые для стационарных приложений [2, 3]. Оба типа имеют свои достоинства и недостатки. Так ТПТЭ требуют дорогостоящих платиновых катализаторов, а ТОТЭ нуждаются в дорогостоящих уплотнениях и соединениях, обладают ограниченным ресурсом, работают при экстремальных температурах, в результате чего необходимо избегать термических напряжений в конструкционных материалах, что приводит к слабой маневренности.

Металлогидридные топливные элементы (МГТЭ) способны функционировать при температурах, близких к обычным условиям, и не нуждаются в катализаторах из драгоценных металлов. Одним из их достоинств является возможность зарядки как электрохимическим способом, так и путем подачи водорода под давлением [4]. Таким образом, МГТЭ представляют собой топливные элементы с интегрированной функцией накопления энергии, которые могут работать в обратном режиме в качестве электролизеров, при этом водород поглощается ИМС, что поз-

воляет им функционировать как унифицированные обратимые топливные элементы. Эти устройства уже продемонстрировали свой потенциал в таких областях, как аэрокосмическая индустрия, возобновляемая энергетика, электроснабжение и транспорт [5].

В Лаборатории металлгидридных источников тока ФИЦ ПХФИМХ РАН активно ведутся исследования интерметаллических соединений для различных электрохимических приложений [6–10]. Разработаны интерметаллиды разных типов, которые легко активируются, обладают высокими кинетическими свойствами и хорошей циклической стабильностью. Так, удельная емкость электродов, содержащих ИМС АВ₅-типа, составляет около 325 мАч/г. Увеличить емкость возможно за счет частичной замены La на более легкий Mg и другие элементы. Мы исследовали электрохимические характеристики соединений (La,Nd,Mg)Ni₃. Емкость электродов, содержащих La_{1.5}Nd_{0.5}MgNi₉ достигает 400 мАч/г, что на 23% превышает емкость LnNi₅. Интерметаллиды АВ₂-типа также показывают высокую емкость (400–450 мАч/г) и циклическую стабильность, что делает их перспективными материалами для Ni-MH источников тока.

Проводятся исследования по синтезу и использованию углеродных наноструктур в композитах для обратимого хранения водорода и электрохимических приложений. Были разработаны композиты на основе гидроксида никеля с различными углеродными наноматериалами механическим смешиванием исходных компонентов. Композитные электроды, содержащие 5 масс.% углеродных нанотрубок, демонстрируют высокую удельную емкость (140 мАч/г). Также были получены бинарные гидроксиды NiAl(OH)_n, NiCo(OH)_n и NiZn(OH)_n. В дальнейшем метод формирования композитов был усовершенствован. Композиты получали путем синтеза гидроксидов непосредственно на поверхности углеродных наноструктур осаждением из водного раствора нитрата никеля с гидроксидом аммония. Такой подход позволил достичь удельной электропроводности, которая на порядок выше по сравнению с механическим смешиванием, а также увеличить удельную емкость электродов более чем на 30%.

Проводятся исследования по созданию перспективных ге-

левых полимерных электролитов для никель-металлогидридных источников тока. Были разработаны электролиты на основе поливинилового спирта, полиэтиленоксида и полиакрилата калия, а также исследованы анионообменные мембраны, изготовленные из FAA-3PK-130 (FuMA-Tech GmbH) и поликапролактама. В результате экспериментов была продемонстрирована возможность применения этих полимеров и анионообменных мембран в качестве электролитов для никель-металлогидридных источников тока. Для электролитов на основе поливинилового спирта и полиакрилата калия были получены удельные значения, сопоставимые с водным раствором гидроксида калия.

В докладе приведены результаты работ, выполненных в рамках Государственного задания (Гос. рег. № 124013000692-4).

1. Nei J., Wang M. Hydrogen storage alloy development for wide operating temperature nickel-metal hydride battery applications // Int. J. Hydrogen Energy. 2024. V. 49. P. 19-38.

2. Sarkar A., Bidu J.M., Panda J., Kwon Y.J., Bak S., Cho K.Y., Byun S., Cheong J.Y. Applications of electrospinning for fuel cell and electrolysis cell applications in hydrogen technologies // Energy Reviews. 2025. V. 4. Art. 100119.

3. Vafakhah S., Kaur G., Giddey S. Metal-supported solid oxide cells advancements and challenges // Int. J. Hydrogen Energy. 2025. V. 111. P. 833-847.

4. Folonari C., Iemmi G., Manfredi F., Rolle A. Metal hydride fuel cells: A feasibility study and perspectives for vehicular applications // J. Less-Common Met. 1980. V. 74. P. 371-378.

5. Wang Y., Leung D.Y.C., Xuan J., Wang H. A review on unitized regenerative fuel cell technologies, part-A: Unitized regenerative proton exchange membrane fuel cells // Renew. Sustain. Energy Rev. 2016. V. 65. P. 961-977.

6. 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 // Russ. J. Phys. Chem. A. 2020. V. 94. No. 5. P. 1017-1023.

7. 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.

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

9. Shmalii S.V., Goryacheva E.A., Akhremenkov B.V., Mozhzhukhin S.A., Klyuev M.V., Viryus A.A., Arbuzov A.A., Volodin A.A. Al-substituted AB₅-type intermetallics for reversible hydrogen storage and electrochemical applications // High Energy Chem. 2024. V. 58. P. S503-S507.

10. Volodin A.A., Lapshin A.N., Shmalii S.V., Tarasov B.P., Lototskiy M.V. La-Mg-Ni intermetallics for hydrogen storage and electrochemical power sources // High Energy Chem. 2024. V. 58. P. S559-S564.

КОМПОЗИТНЫЕ МЕТАЛЛОГИДРИД-ГРАФЕНОВЫЕ ВОДОРОД-АККУМУЛИРУЮЩИЕ МАТЕРИАЛЫ

Арбузов А.А.

ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН,
г. Черноголовка, Московская область, Россия

Водород-аккумулирующие материалы (ВАМ) на основе металлогидридов обеспечивают наиболее простое в исполнении, компактное и безопасное хранение водорода по сравнению с традиционными методами. На основе таких материалов можно создавать устройства для аккумуляции водорода, которые при внешнем давлении водорода выше равновесного давления образования гидридов или при внешней температуре ниже равновесной температуры дегидрирования поглощают водород, а при давлении водорода ниже равновесного давления разложения гидридов или при температуре выше равновесной температуры дегидрирования выделяют водород. Такие аккумуляторы востребованы для водородных технологий, в том числе при использовании водорода в качестве химического реагента, восста-

навливающей среды, для гидридного диспергирования, для обеспечения питанием топливных элементов, как высокоэффективного энергоносителя, для водородных систем резервного электропитания и аккумулирования электроэнергии. В докладе обобщены результаты работ, проводимых в Лаборатории металлгидридных энерготехнологий ФИЦ ПХФ и МХ РАН, по разработке новых функциональных композитов металлов, интерметаллидов и их гидридов с графеновыми структурами и по созданию на их основе ВАМ.

Запатентованы оригинальные способы получения металл-графеновых катализаторов гидрирования, заключающиеся в одновременном восстановлении оксида графита и ионов металла (Pd, Pt, Ni, Fe) [1–4]. Катализаторы представляют собой частицы металла размером 2–10 нм, равномерно нанесенные на графеноподобный материал (ГПМ). Закрепление наночастиц никеля на ГПМ, обладающем высокой удельной поверхностью ($>700 \text{ м}^2/\text{г}$), позволяет создать большое количество центров диссоциации водорода. Разработан метод получения никельсодержащего углерод-графенового катализатора гидрирования, состоящий из следующих стадий: (1) восстановление оксида графита и ионов никеля; (2) образование и рост кластеров Ni на восстановленном оксиде графита; (3) каталитический пиролиз C_2H_4 на монокристаллах Ni, закрепленных на графеноподобном носителе; (4) формирование и рост углеродных нановолокон на поверхности графеноподобного материала [5, 6]. Связь никелевой наночастицы с подложкой через углеродное волокно (Ni–УНВ-носитель) гораздо прочнее, чем непосредственное нанесение на поверхность носителя, что значительно увеличивает стабильность катализатора при проведении многократных циклов гидрирования/дегидрирования.

Разработано устройство для получения композитных ВАМ [7]. Принцип его работы основан на механохимической обработке исходных металлов, сплавов или интерметаллических соединений и различных добавок в шаровой мельнице при постоянном давлении водорода, которое обеспечивается за счет входящего в конструкцию устройства узла для хранения и подачи водорода. В качестве добавок могут быть использованы различные углеродные материалы: графит, ТРГ, углеродные нано-

трубки и нановолокна, графеновые материалы; металлические порошки: Ni, Fe, Co, Mn, V, Zr, Pt, Pd; галогениды, оксиды, нитриды металлов; металл-графеновые и металл-углерод-графеновые материалы; металлоорганические координационные полимеры; а также их смеси в различных сочетаниях. Узел для хранения и подачи водорода представляет собой металлогидридный аккумулятор водорода, который, в зависимости от использованного материала-накопителя водорода, способен обеспечивать рабочее давление от 0.1 до 200 атм.

Установлено, что металл-графеновые катализаторы увеличивают скорость гидрирования композитных ВАМ на основе магния в несколько раз и повышает стабильность водород-аккумулирующих характеристик. Таким образом, композиты, состоящие из 95–90% MgH_2 и 5–10% М/ГПМ, содержат 7–6.5 масс. % обратимого водорода и перспективны для создания аккумуляторов водорода многократного действия [8]. 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 MgH_2 [9].

Разработаны композитные ВАМ на основе сплавов TiFe, содержащие 1–5 масс. % Fe/ГПМ [10]. Определено, что сплав TiFe с добавкой 2 масс. % мишметалла, полученный методом индукционной плавки и содержащий 2 масс. % Fe/ГПМ с 20 масс. % наночастиц железа в составе обладает наилучшими водородсорбционными характеристиками: высокая скорость сорбции/десорбции при комнатной температуре, сорбция H_2 – при давлениях 5–15 атм, десорбция при 0.5–2 атм; обратимая водородоемкость – 1.8 масс. %.

В качестве промежуточного накопителя, способного поглощать электролизный водород при давлении ниже 1 атм и выделять его под давлением выше 2 атм разработан металлогидридный аккумулятор водорода низкого давления многократного действия. ВАМ, использованный для создания аккумулятора, состоял из интерметаллического соединения $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$ ($x = 0.2\text{--}0.8$) или смеси, содержащей 99–90 масс. % интерметаллического

соединения $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$ ($x = 0.2-0.8$) и 1–10 мас. % никель-графенового или 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 [11].

В докладе использованы результаты работ, выполненных в рамках ФЦП (Соглашение № 075-15-2024-654 от 18.09.2024 г.), РНФ (№ 23-13-00418) и Госзадания (№ 124013000692-4).

1. Арбузов А.А., Клюев 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 2660232. 2018. Бюл. № 19.

3. Арбузов А.А., Можжухин С.А., Володин А.А. и др. Способ получения никель-графенового катализатора гидрирования // Патент РФ 2835092. 2025. Бюл. № 6.

4. Арбузов А.А., Шамов И.Д., Тарасов Б.П., Лотоцкий М.В. Металл-графеновый катализатор гидрирования // Заявка на патент РФ № 2025110622 от 24.04.2025.

5. 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.

6. Арбузов А.А., Можжухин С.А., Володин А.А. и др. Способ получения никель-углерод-графенового катализатора гидрирования // Патент РФ 2834744. 2025. Бюл. № 5.

7. Арбузов А.А., Можжухин С.А., Баймуратова Р.К. и др. Устройство для получения композитных водород-аккумулирующих материалов // Патент РФ 229688. 2024. Бюл. № 30.

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

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

10. Арбузов А.А., Шамов И.Д., Тарасов Б.П., Лотоцкий М.В. Композитный водород-аккумулирующий материал на основе TiFe и способ его активации // Заявка на патент РФ № 2025111150 от 29.04.2025.

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

ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТЫ ДЛЯ МЕТАЛЛ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ: ТИПЫ, ОСОБЕННОСТИ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ

Каюмов Р.Р., Лочина А.А., Шмыглева Л.В.

ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН,
г. Черноголовка, Московская область, Россия

Такие химические источники тока как металл-ионные аккумуляторы (МИА), в частности литий-ионные (ЛИА), заняли прочное место в обычной жизни современного человека: от мобильных телефонов и фитнес-браслетов до электромобилей. Как и в любом электрохимическом устройстве основными компонентами МИА являются два электрода, разделенных электролитом (рис. 1). На сегодняшний день в коммерческих ЛИА применяются жидкие электролиты, представляющие собой растворы литиевых солей (в частности, LiPF_6) в смеси карбонатов с различными добавками.

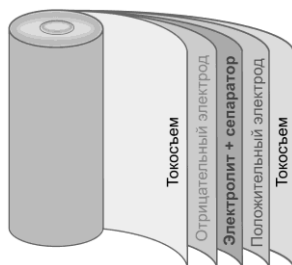


Рис. 1. Основные составляющие металл-ионного аккумулятора

Несмотря на высокую ионную проводимость жидких электролитов, они обладают такими недостатками как текучесть, летучесть, биполярный тип проводимости (носителями заряда являются как анионы, так и катионы). Кроме того, существующие на данный момент жидкие электролиты недостаточно безопасны по причине низких температур вспышки и кипения в сочетании с высоким давлением паров линейных карбонатов. Проблемы безопасности усугубляются термической нестабильностью литиевой соли LiPF_6 и твердых электролитных слоев, образующихся в базовых электролитах.

Проблема текучести жидких электролитов решается их заменой на гелевые или гель-полимерные, состоящие из полимерной матрицы – гидрофобного полимера (например, поливиниловый спирт, полиакриловая кислота, полиэтиленоксид) и ионгенирующего компонента на основе неорганических и органических солей (рис. 2). Однако использование инертной полимерной матрицы не решает проблему биполярной ионной проводимости.

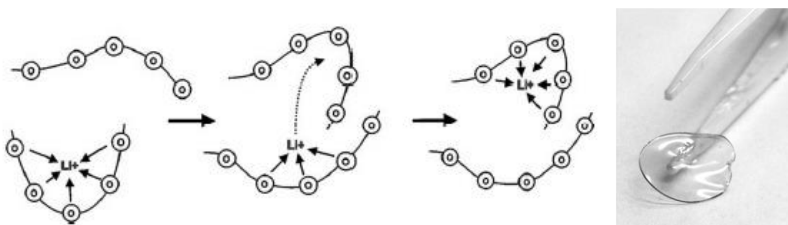


Рис. 2. Пример переноса иона лития в гель-полимерных электролитах и вид таких электролитов

Одним из наиболее перспективных типов электролитов для МИА являются полиэлектролиты с униполярной проводимостью по катиону металла. Обычно такие материалы представляют собой сополимер, в котором боковая группа оканчивается ионогенной сульфогруппой. Существует достаточно много вариантов архитектуры таких полимеров. Из коммерчески выпускаемых полимерных мембран наиболее перспективными являются перфторированные сульфокатионитные мембраны (рис. 3). Перфторированная основная цепь обеспечивает химическую и термическую стабильность полимера (свыше 400 °С в литиевой форме), а анионные группировки в боковых заместителях – униполярную катионную проводимость. Кроме того, как и гелеполимерные, полиэлектролиты обладают механической прочностью, что способствует применению их не только в качестве электролита, но и сепаратора в МИА.

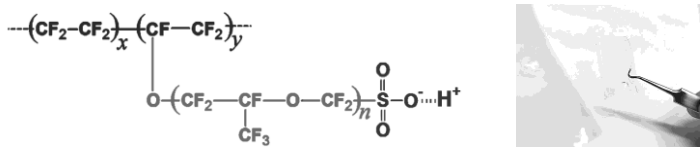


Рис. 3. Пример химической структуры перфторированных сульфокатионитных мембран и их вид

Тип катиона в таких макромолекулах легко заменяется путем перевода в различные солевые формы. Введение в такие полимерные мембраны специально подобранные растворители или их смеси позволяет получить полиэлектролиты с униполярной проводимостью порядка 10^{-5} – 10^{-3} См/см в широком температурном диапазоне, включая область отрицательных температур.

В докладе будут представлены особенности строения подобных полиэлектролитов, их ионной проводимости и электрохимической стабильности, а также имеющиеся коммерчески доступные варианты мембран и перспективы развития полиэлектролитов для их применения в качестве электролитов в МИА.

Работа выполнена по темам государственного задания ФИЦ ПХФ и МХ РАН №№ 125033104607-0 и 124013000692-4.

ГЕЛЕВЫЕ АНИОН–ПРОВОДЯЩИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ ДЛЯ НИКЕЛЬ–МЕТАЛЛОГИДРИДНЫХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА

Лапшин А.Н., Володин А.А.

ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН,
г. Черноголовка, Московская область, Россия

В лекции обсуждаются разные типы электролитов для щелочных источников тока. Проводится сравнительный анализ и демонстрируются результаты работ по разработке новых гелевых ион-проводящих полимерных электролитов, способных заменить традиционный водный раствор гидроксида калия.

Никель-металлогидридные (Ni-MH) источники тока активно используются в разных отраслях промышленности и бытового хозяйства благодаря дешевизне, эксплуатационной безопасности, высокой экологичности, производственной технологичности и масштабируемости. Эффективность работы Ni-MH аккумулятора зависит как от состава и структуры электродов, так и от природы электролита. Имея ряд существенных преимуществ (низкая стоимость, простота приготовления, высокая ионная проводимость), водный раствор гидроксида калия широко используется в коммерческих аккумуляторах. Однако высокая текучесть и химическая активность такого электролита вносят существенные ограничения при изготовлении, хранении и использовании в щелочных аккумуляторах. Потеря емкости Ni-MH источников тока в основном вызвана дегидрогенолизом и выщелачиванием электродов и деградацией электролита. Подбор электролита, обладающего преимуществами водных растворов KOH, но не имеющих его недостатков, представляется важной задачей.

Первым направлением в таких исследованиях стало применение полимеров в качестве загустителя водного раствора гидроксида калия. Был использован полиэтиленоксид (ПЭО) в составе Ni/Cd аккумулятора [1]. Максимальная проводимость

такой композиции составила $4 \times 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ при 60°C , что на два порядка ниже проводимости 6М КОН при 25°C ($6.3 \times 10^{-1} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$). Следует отметить, что композитный электролит в то же время выступал сепаратором. Прототип аккумулятора показал емкость 1.1 Ач, что составило 65% от теоретической, и падение емкости устройства не превышало 5% на 20 циклах заряда-разряда. В последующем был проведен ряд исследований композитных полимерных электролитов на основе ПЭО в различных вторичных источниках тока – Ni/Cd, Ni/Zn, а также в составе Ni-МН аккумуляторов. Замена жидкого электролита на композитный полимерный электролит на основе ПЭО позволила продлить срок хранения батарей в заряженном состоянии кратно. Саморазряд составил 50% в течение 30 дней, против полного разряда аккумулятора за 15 дней на жидком электролите.

Показав достаточно хорошие результаты по саморазряду и циклируемости систем на основе композита ПЭО\КОН\Н₂O, оставалась проблема низкой проводимости полимерных электролитов. Для решения данной проблемы были предприняты попытки изменить состав полимерной композиции. Был предложен вариант использования композита на основе поливинилового спирта (ПВС). Для системы ПВС\КОН\Н₂O ионная проводимость составляет порядка $10^{-3} \dots 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ [2]. Анионпроводящая полимерная мембрана на основе ПВС с добавкой SiO₂ была исследована в составе Ni-МН аккумулятора [3]. В качестве материала отрицательного электрода в данной работе использовался сплав Mg₂Ni. Как известно, Mg-содержащие сплавы обладают более высокими емкостными характеристиками, однако в щелочных электрохимических устройствах такие сплавы быстро корродируют. Применение полимерного электролита позволило существенно снизить влияние коррозионных факторов на материал анода батареи и, более чем в три раза, повысить емкость исследуемого аккумулятора до значений в 331 мАч/г, по сравнению с таким же аккумулятором с 6М КОН в качестве электролита. Было показано, что применение ПВС в качестве основы полимерных электролитов для Ni-МН источников тока представляет интерес, однако требует дальнейшего исследования с целью улучшения как механических, так и электрохимических характеристик.

Перспективным материалом для использования в щелочных источниках тока является калиевая соль полиакриловой кислоты (ПАК). В ряде работ было показано, что композитный гелевый электролит на основе ПАК обладает ионной проводимостью $6 \times 10^{-1} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$, что сравнимо с проводимостью водного раствора 6М КОН [4]. Кроме того, было показано, что полимерный электролит препятствует вымыванию металлов из анодной части. В то же время, полиакрилат калия, обладая высокой анионной проводимостью и протекторными свойствами для электродных материалов, имеет ряд недостатков, которые требуют устранения путем синтеза сополимеров с ПВС и модификацией оксидами переходных металлов.

В лаборатории металлогидридных источников тока ФИЦ ПХФимХ РАН активно ведутся исследования анодных и катодных материалов, а также композитных гелевых электролитов на основе поливинилового спирта с добавлением полиакрилата калия для никель-металлогидридных источников тока [5].

Результаты работы показывают, что для двухэлектродной химической ячейки с $\text{LaNi}_{4.45}\text{Al}_{0.55}$ анодом и $\text{Ni}(\text{OH})_2$ катодом, собранной на основе полимерного гелевого электролита состава ПВС/ПАК = 8/2, выдержанного в 1М растворе КОН, значение удельной емкости при разряде составляет 105 мАч/г, что является наилучшим результатом в серии, однако пока уступает апробированной в тех же условиях ячейке, собранной на основе классического электролита ($\sim 300 \text{ мАч/г}$). Полимерная гелевая мембрана состава ПВС/ПАК = 9/1 показывает более стабильную работу и сохраняет удельную емкость при циклировании.

В докладе приведены результаты работ, выполненных при финансовой поддержке Российского научного фонда (Соглашение № 25-29-00914).

1. Fauvarque J.F., Guinot S., Bouzir N., Salmon E., Penneau J.F. Alkaline poly(ethylene oxide) solid polymer electrolytes. Application to nickel secondary batteries // *Electrochimica Acta*. 1995. V. 40. P. 2449-2453.

2. Yuan A., Zhao J. Composite alkaline polymer electrolytes and its application to nickel–metal hydride batteries // *Electrochimica Acta*. 2006. V. 51. P. 2454-2462.

3. Lu X., Wu R., Li B., Zhu Y., Li L. Novel PVA/SiO₂ alkaline micro-porous polymer electrolytes for polymer Ni–MH batteries // *Acta Chimica Sinica*. 2013. V. 71. P. 427-432.

4. Iwakura C., Nohara S., Furukawa N., Inoue H. The possible use of polymer gel electrolytes in nickel/metal hydride battery // *Solid State Ionics*. 2002. V. 148. P. 487-492.

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.

МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЕ КАРКАСНЫЕ СТРУКТУРЫ: ИСТОРИЯ РАЗВИТИЯ, СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ

Баймуратова Р.К.¹, Джардималиева Г.И.^{1,2}

¹ ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН,
г. Черноголовка, Московская область, Россия

² Московский авиационный институт, г. Москва, Россия

Металл-органические каркасные структуры (с англ. metal-organic framework, MOFs) – это подкласс сетчатых координационных полимеров, содержащих в своей структуре потенциальные пустоты [1]. Координационные полимеры формируются, как правило, путем самосборки неорганических металлоцентров (ионов металлов или их кластеров) и мостиковых органических лигандов. В зависимости от координационной геометрии металла и направленности связи донорных атомов, а также от геометрии мостикового лиганда, формируются 1D-, 2D- или 3D протяженные структуры, в которых скоординированные звенья многократно повторяются в одном, двух или трех направлениях соответственно. Большинство MOFs обладают кристаллической

структурой, однако при изменении внешних условий – температуры, давления, влажности и других факторов – в их структуре могут происходить трансформации, приводящие к аморфизации и изменению пористости [2, 3].

При описании строения MOFs часто используют понятие «вторичные структурные единицы» (с англ. secondary building unit) – дискретные структурные единицы путем самосборки которых исходя из принципов комплементарности и геометрического соответствия можно получить желаемую архитектуру каркасной решетки. Для характеристики металл-органических каркасных структур ввели понятие «перманентная» пористость – пористость, проявляемая «каркасом» после удаления из пор «гостевых» молекул.

В период с 1980-х по 1990-е годы для синтеза координационных полимеров чаще всего использовали ионы металлов и нейтральные донорные линкеры (например, бисалкилонитрилы, адипо- и сукцинонитрилы, тетрацианометан, бипиридилы). В этих соединениях структура часто разрушалась при удалении молекул-гостей из каркаса, а разнообразие возможных структурных типов было ограничено координационной геометрией ионов металлов [4]. В 1998 году Yaghi и его коллеги продемонстрировали, что для преодоления этих ограничений при создании перманентно-пористых соединений можно использовать заряженные хелатирующие линкеры, такие как карбоксилаты, для связывания ионов металлов [5]. Эта демонстрация структурной стабильности металл-органических каркасов и их «перманентной пористости» вызвала значительный рост интереса к исследованиям в данной области. Среди ведущих ученых, внесших важный вклад в развитие этой сферы, можно назвать Robson R., Kitagawa S., Yaghi O. M., O’Keeffe M., Schwarzenbach D. и Batten S.R.

В целом, Yaghi и его команда адаптировали «рациональный» подход, предложенный Робсоном и его коллегами [6], для создания семейств соединений с точно определенной топологией структуры. Подход основывался на первоначальном представлении о конкретном пространственном строении получаемого каркаса и последующем отборе необходимых неорганических и органических компонентов для их последовательного

соединения. Безусловным преимуществом предложенной концепции являлось возможность точного контроля пористого пространства за счет варьирования длины и функциональности органических мостиковых лигандов. Таким образом, основная задача экспериментатора заключается в создании определенных условий реакций для формирования «*in situ*» вторичной структурной единицы заданной конфигурации или в предварительном получении прекурсора известного пространственного строения, который будет представлять собой узел трехмерной решетки металлоорганического каркаса.

Появилась целая область химии – ретикулярная химия – которая занимается предсказанием вероятных топологических геометрий решеток, образуемых при связывании молекулярных строительных блоков.

За последние два десятилетия наблюдается бурный рост области металл-органических каркасов, при этом наиболее часто координационные полимеры синтезируются на основе следующих катионов: Cu(II), Mn(II), Zn(II), Ni(II), Co(II), Fe(III), Al(III), Cr(III) [7]. Уже синтезировано несколько сотен тысяч соединений, и среди них особенно интересными для практического применения являются пористые и устойчивые к водным растворам MOFs, такие как ZIF-8, MOF-74, MIL-100 (Cr, Fe), MIL-101 (Cr, Fe, Al), MIL-53 (Cr, Al) и металл-органические каркасы на основе циркония (UiO-66, UiO-67) [8]. Эти материалы отличаются высокой стабильностью и возможностью использования в различных областях, включая газоотделение, катализ и хранение энергии. Развитые площади поверхности (до 5000 м²/г), регулируемый размер пор и рекордные сорбционные ёмкости привели к многочисленным исследованиям практических приложений MOFs в области адсорбции, разделения и катализа. Следует отметить, что обнаруживаемая удельная поверхность значительно выше удельной поверхности цеолитов (до 725 м²/г) и активированных углей (около 2000 м²/г). Теоретический максимум для углеродных адсорбентов составляет около 2630 м²/г. Завышенные значения удельной поверхности наблюдаемые для MOF связывают с отличительной особенностью строения. Поры, образуемые в структуре MOFs, не содержат стенок в классическом понимании. Свободный внутренний объем MOF определяется

наличием открытых каналов и полостей, соединяющихся между собой каркасными блоками. В микропорах силовые поля соседних стенок перекрываются, что приводит к росту адсорбционного потенциала и, как следствие этого, адсорбция осуществляется не только за счет покрытия стенок пор, а также путем их объемного заполнения.

Важным преимуществом MOF по сравнению с традиционными сорбентами является однородное распределение пор по размеру. Кроме того, форма пор в MOF весьма разнообразна: помимо сферических, эллиптических и щелевых структур характерных для цеолитов, встречаются квадратные, прямоугольные и треугольные формы [9]. Это разнообразие позволяет использовать идею молекулярного распознавания «хозяин–гость» для повышения активности и селективности процессов сорбции, разделения и катализа.

Авторы выражают благодарность Министерству науки и высшего образования Российской Федерации за финансовую поддержку (Соглашение № 075-15-2024-654, уникальный идентификатор РФ-2251.61324X0111).

Работа выполнена в соответствии с темой государственного задания № гос. Регистрации № 124013000757-0.

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

2. Bon V., Senkovska I., Kaskel S. Metal-organic frameworks. Springer Singapore. 2019. P. 137-172.

3. Li Y., et al. Flexible metal–organic frameworks for gas storage and separation // Dalton Transactions. 2022. V. 51. №. 12. P. 4608-4618.

4. Yaghi O.M., Kalmutzki M.J., Diercks C.S. Introduction to reticular chemistry: metal-organic frameworks and covalent organic frameworks. John Wiley & Sons, 2019.

5. Li H., et al. Establishing microporosity in open metal–organic frameworks: gas sorption isotherms for Zn (BDC)(BDC= 1, 4-

benzenedicarboxylate) // Journal of the American Chemical Society. 1998. V. 120. №. 33. P. 8571-8572.

6. Hoskins B.F., Robson R. Infinite polymeric frameworks consisting of three dimensionally linked rod-like segments // Journal of the American Chemical Society. 1989. V. 111. №. 15. P. 5962-5964.

7. Zhang X., et al. A historical overview of the activation and porosity of metal–organic frameworks // Chemical Society Reviews. 2020. V. 49. №. 20. P. 7406-7427.

8. Dhaka S., et al. Metal–organic frameworks (MOFs) for the removal of emerging contaminants from aquatic environments // Coordination Chemistry Reviews. 2019. V. 380. P. 330-352.

9. Férey G. Metal-organic frameworks: the young child of the porous solids family // Studies in surface science and catalysis. – Elsevier, 2007. V. 170. P. 66-84.

ПЛАТИНО- И ПАЛЛАДИЙСОДЕРЖАЩИЕ УГЛЕРОДНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ В КАТАЛИТИЧЕСКОМ ГИДРИРОВАНИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Магдалинова Н.А.

Ивановский государственный университет, г. Иваново, Россия

Реакции гидрогенизации в присутствии гетерогенных катализаторов используются в разных отраслях химической промышленности для получения важнейших продуктов общего и тонкого органического синтеза. Преимуществами гетерогенных катализаторов являются легкость отделения их от реакционной массы, рециркуляция и применение в жестких условиях. Однако их невысокая удельная активность и селективность, обусловленная неупорядоченной структурой и доступностью активных центров для реагентов только на поверхности носителя, открывает возможности для поиска новых эффективных катализаторов. Наиболее изученными в гидрогенизационных процессах

остаются металлсодержащие (Pt, Pd, Ni) катализаторы на основе углеродных носителей. Однако нерегулярное строение, высокая пористость активированного угля снижают доступность активных центров металла для реагентов. В последнее время в качестве носителей активного металла исследуются углеродные наноматериалы: фуллерены и их производные, углеродные нанотрубки и нановолокна, наноалмазы и графенсодержащие материалы. Такие наноструктурированные материалы обладают химической и термической стойкостью, высокой удельной площадью поверхности и хорошей адсорбционной способностью. Кроме этого их поверхность может быть функционализирована.

В настоящей работе проведено систематическое исследование платино- и палладийсодержащих углеродных наноматериалов (фуллереновой черни, углеродных нановолокон, углеродных нанотрубок, наноалмазов, функционализированного аминами графенсодержащего материала) в процессах гидрогенизации органических соединений, содержащих нитрогруппу, связи углерод–углерод, углерод–азот и углерод–галоген с использованием одной экспериментальной установки в мягких условиях (органический растворитель, $T = 25\text{--}45\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{H_2} = 1\text{ атм}$). Полученные каталитические характеристики сопоставлены с результатами традиционного (1% Pd/C) и коммерческого (10% Pt/C(Е-ТЕК)) катализаторов.

В работе использовался комплекс физико-химических методов исследования, позволяющих определить количественный и качественный состав носителей и полученных образцов металлсодержащих углеродных наноматериалов, размер частиц закрепленных металлов, а также для анализа реакционных смесей и продуктов реакций гидрогенизации.

Исследуемые платино- и палладийсодержащих углеродные наноматериалы показали высокую активность и стабильность в модельных реакциях гидрирования нитробензола и циклогексена на протяжении пяти циклов. Скорость реакции не снижается при последовательном гидрировании 5 порций нитробензола без отделения катализатора и продукта реакции, в отличие от палладийсодержащего активированного угля, для которого скорость падает на 30%. В ряде случаев наблюдался эффект «разработки», обусловленный прочностью связывания

металлов с разнообразными функциональными группами нано-углеродного носителя, особенно с азотсодержащими, а также их устойчивостью к отравлению продуктами реакции и вымыванию с поверхности носителя, что подтверждено с помощью физико-химических методов анализа. При этом укрупнения частиц и образование кристаллов по данным рентгенофазового анализа не наблюдается, частицы находятся в аморфном нанометровом состоянии.

В присутствии платино- и палладийсодержащих углеродных наноматериалов проведено гидрогенизационное аминирование пропаналя 4-аминобензойной кислотой и показано, что они могут быть использованы в качестве катализаторов данной реакции с образованием вторичных аминов несимметричного строения.

Впервые в присутствии палладийсодержащих наноалмазов проведена *one-pot* восстановительная циклизация нитрофеноксиклогексанонов для получения 2,3,4,4а,10,10а-гексагидро-1*H*-феноксазинов, являющихся основой биологически активных соединений. Также проведено жидкофазное гидрирование нитрозамещенных порфиринов и никелевого комплекса фталоцианина до соответствующих аминопроизводных макрогетероциклов. Продукты реакции получены с количественными выходами.

Жидкофазное гидродегалогенирование моногалогенбензолов, дихлорбензолов и тетрахлорметана проведена на палладийсодержащих катализаторах протекает с высокой степенью конверсии субстратов. В присутствии палладийсодержащих наноалмазов изомеры дихлорбензола дегидрохлорируются до бензола за 4–5 часов проведения реакции. В случае образца 1% Pd/C продуктом аналогичной реакции является хлорбензол, который далее не дегалогенируется, что, по-видимому, связано с отравлением катализатора хлорид-ионами.

В целом, реакции гидрогенизации в присутствии металлсодержащих углеродных наноматериалов протекают с более высокими константами скорости по сравнению с традиционным и коммерческим катализаторами на основе активированного угля. Наиболее активными оказались образцы на основе наноалмазов. Палладийсодержащие углеродные наноматериалы были актив-

нее платиновых аналогов, кроме этого более устойчивы к отравлению продуктами реакций гидрогенизации, в том числе гидродегалогенирования ароматических и алифатических галогенпроизводных, поэтому могут быть использованы для решения экологических проблем утилизации хлорорганических отходов. В присутствии металлосодержащих углеродных наноматериалов могут быть проведены реакции жидкофазной гидрогенизации разных органических соединений, в том числе нитрозамещенных фталоцианинов и порфиринов для получения соответствующих аминопроизводных макрогетероциклических соединений и их комплексов.

ФОРМИРОВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДОРОД-АККУМУЛИРУЮЩИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИТОВ Mg C Ni/ГПМ

Можжухин С.А.

ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН,
г. Черноголовка, Московская область, Россия

Использование обратимой реакции гидрирования магния (благодаря высокому содержанию водорода в гидриде, распространенности, дешевизны и нетоксичности магния) рассматривается как перспективный метод решения проблемы хранения водорода для целей водородной энергетики. Основная проблема использования – крайне медленная скорость реакции.

Целью работы являлась разработка нового эффективного водород-аккумулирующего композита магния с оригинальным катализатором гидрирования. Новизна подхода заключается в формировании композита обработкой промышленного порошка магния в шаровой мельнице в водородной среде с добавкой катализатора, состоящего из наноразмерных частиц Ni, осажденных на поверхности графеноподобного материала (ГПМ).

Для достижения указанной цели были поставлены и решены следующие задачи:

1. Приготовление и исследование катализатора гидрирования на основе никеля на ГПМ с регулируемой дисперсностью и разным содержанием наночастиц Ni.

2. Формирование композитов MgH_2 +ГПМ и MgH_2 +Ni/ГПМ и определение их водород-аккумулирующих характеристик.

3. Определение стабильности водород-аккумулирующих характеристик композитов Mg +Ni/ГПМ при многократном повторении циклов «гидрирование-дегидрирование».

4. Выявление механизма гидрирования магния в присутствии Ni/ГПМ и определение термодинамических и кинетических особенностей.

Для получения гидрида магния субмикронных размеров из частиц Mg диаметром 0.5–1 мм применялся метод механосинтеза под давлением водорода в планетарно-шаровой мельнице. Установлено, что в случае добавки ГПМ реакция проходит в 1.5 раза быстрее и заканчивается через 5 ч; в случае добавки Ni/ГПМ – за 2–3 ч по сравнению с магнием без добавок (рис. 1а).

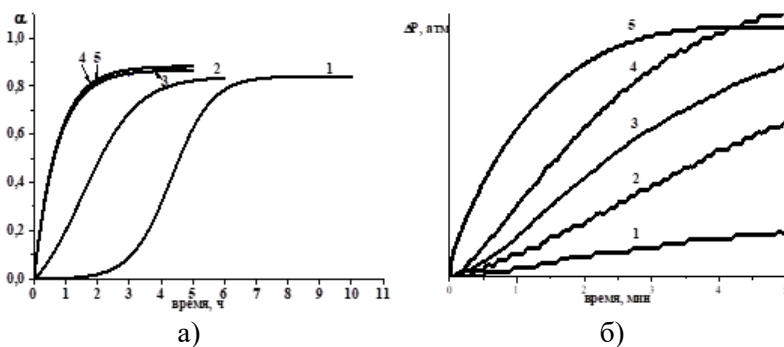


Рис. 1а. Зависимость степени превращения в реакции $Mg \rightarrow MgH_2$ от времени: 1 – чистый Mg; 2 – с 10 масс.% ГПМ; 3 – с 10 масс.% (11%Ni/ГПМ); 4 – с 10 масс.% (16%Ni/ГПМ); 5 – с 10 масс.% (25%Ni/ГПМ);

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

Данный подход позволил получить частицы гидрида субмикронного размера, обладающие более высокой реакционной способностью по сравнению с исходным материалом. Это позволяет проводить реакции дегидрирования/гидрирования в стационарных условиях в автоклаве. По данным рентгенофазового анализа в продукте синтеза обнаружена помимо стабильной фазы α - MgH_2 (тетрагональная сингония) метастабильная фаза γ - MgH_2 (орторомбическая сингония).

Для оценки каталитического эффекта от нанесения никеля из раствора на поверхность ГПМ (использовался оксид графита как прекурсор) по сравнению с механической смесью металлического никеля и ГПМ, были приготовлены следующие составы: $\text{MgH}_2 + \text{Ni}$, $\text{MgH}_2 + \text{ГПМ}$, $\text{MgH}_2 + \text{Ni/ГПМ}$, $\text{MgH}_2 + \text{смесь}(\text{Ni} + \text{ГПМ})$. Для этого брали готовый гидрид магния и соответствующую добавку (в количестве 10 масс.%), обрабатывали в течение 1 ч при 300 об/мин в планетарно-шаровой мельнице (при соотношении массы шаров к массе вещества 40/1), затем дегидрировали в автоклаве при 350 °С. Кривые сорбции строили по падению давления в калиброванной установке при 300 °С и начальном давлении 5.5 атм H_2 . Смесь (ГПМ+Ni) оказывает значительно менее выраженное влияние на скорость повторного гидрирования по сравнению с композитом Ni/ГПМ (рис. 1б, кривые 2 и 5 соответственно). 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.

Для композита $\text{MgH}_2 + 25\%\text{Ni/ГПМ}$, полученного механо-синтезом, добавка Ni/ГПМ оказывает положительное влияние на процесс дегидрирования (рис. 2а): за 2 мин удается получить в 5 раз больше водорода по сравнению с $\text{MgH}_2/\text{ГПМ}$ и в 9 раз – по сравнению с MgH_2 без добавок. Условия проведения реакции: 350 °С, начальное давление водорода – 1.1 атм.

Однако значительно большее влияние добавка Ni/ГПМ оказала на процесс гидрирования (рис. 2б): за 2 мин было сорбировано в 6 раз больше водорода, чем для Mg в ходе гидрирования в первом цикле и в 27 раз – при гидрировании в 10^{ом} цик-

ле. Для композита показана устойчивость в 10 циклах гидрирование/дегидрирование, в то время как водород-аккумулирующие свойства чистого MgH_2 с циклированием ухудшаются (рис. 2б): постепенно снижаются как емкость по водороду, так и скорость гидридообразования.

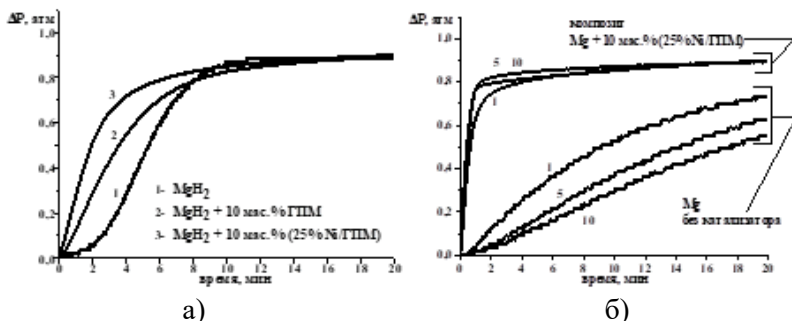


Рис. 2. Зависимость изменения давления водорода от времени реакции дегидрирования (а) и гидрирования (б) (на рис. 2б цифрами указан номер цикла гидрирования/дегидрирования)

Используя уравнение Авраами–Ерофеева (1), проведена оценка параметра порядка реакции n процесса дегидрирования. Показано, что для соединений 1, 2 и 3 (рис. 2а) величина n составляет 2.5, 1.2 и 0.9 соответственно и, следовательно, происходит изменение механизма реакции дегидрирования. Так, для чистого гидрида магния – это образование и рост зародышей; для $MgH_2 + ГПМ$ – зародышеобразование нулевого порядка; для $MgH_2 + Ni/ГПМ$ – образование зародышей на границе зерен.

$$\alpha = A_0 \left\{ 1 - \exp \left[- \left(\frac{t}{t_0} \right)^n \right] \right\}, (1)$$

где α – степень превращения в момент времени t ; A_0 – измеренная максимальная степень превращения; t_0 – характеристическое время реакции.

Проведена оценка кажущейся энергии активации E_a реакции десорбции гидрида $MgH_2 + 10\% Ni/ГПМ$ с учетом влияния давления на равновесие PDF (уравнение 2) в диапазоне температур от 320 до 350 °С (рис. 3):

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

где P и P_D – рабочее и равновесное давление водорода соответственно; T – температура.

Значения константы скорости, которые были получены в серии квазиизобарических экспериментов, должны быть умножены на зависящий от температуры поправочный коэффициент PDF .

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 . Для сравнения, средняя оценка E_a для чистого гидрида магния – около 160 кДж/моль.

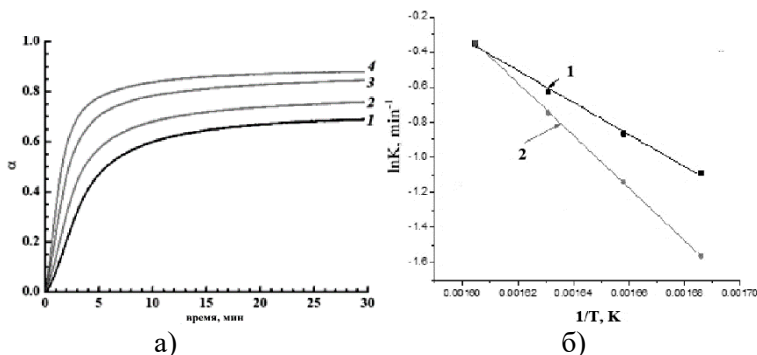


Рис. 3. а) Зависимость степени превращения от времени при 1 – 320 °C; 2 – 330 °C; 3 – 340 °C; 4 – 350 °C; б) оценка E_a

По результатам работы можно сделать следующие выводы:

1. Предложен способ получения композитов Ni/ГПМ одновременным восстановлением солей никеля и оксида графита; установлено равномерное распределение на поверхности ГПМ частиц Ni размером около 5 нм.

2. Впервые сформированы композиты MgH_2 с Ni/ГПМ в условиях механохимической обработки в среде водорода; показано появление метастабильной фазы γ - MgH_2 с низкой температурой разложения.

3. Установлен синергетический эффект увеличения скорости гидрирования покрытых Ni/ГПМ частиц магния по сравнению с гидрированием магния с добавками такого же количества порошков Ni и ГПМ.

4. Оценена величина энергии активации реакции разложения гидрида для композита $MgH_2+Ni/ГПМ$, которая составила 124 кДж/моль H_2 . Предполагаемый механизм реакции – зародышеобразование на границах зерен.

В докладе представлены и обсуждены результаты работы, выполненные в рамках Госзадания (№ гос. регистрации 124013000692-4).

ТЕРМОХИМИЧЕСКАЯ СИСТЕМА АККУМУЛИРОВАНИЯ ЭНЕРГИИ НА БАЗЕ МЕТАЛЛОГИДРИДНОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Бездудный А.В.¹, Блинов Д.В.^{1,2}, Дуников Д.О.^{1,2}

¹Объединенный Институт Высоких Температур РАН,
г. Москва, Россия

²Национальный исследовательский университет «МЭИ»,
г. Москва, Россия

В докладе рассматриваются различные системы накопления тепловой энергии в контексте распределенных энергосетей с преобладанием возобновляемых источников энергии, и в контексте систем рекуперации тепла в автономных энергоустановках. Обсуждаются наиболее распространенные типы систем хранения тепловой энергии, приводится их классификация, сравнительные характеристики. Представлены результаты экспериментальных исследований одноступенчатой термохимической системы аккумулирования энергии на базе металлгидридной (МГ) технологии.

По мере истощения ископаемых ресурсов, роста обеспокоенности глобальным потеплением и увеличения спроса на электроэнергию, эффективное использование возобновляемых источников энергии становится все более актуальным. В идеальном сценарии возможен полный переход от традиционного ископаемого топлива к возобновляемым источникам энергии, при этом будет использовано только 23% от общей установленной мощности [1], что потребует постоянных инноваций и совершенствования технологий возобновляемых источников энергии. Солнечная энергия, которая находится на одном уровне с другими источниками возобновляемой энергии, относительно легко может быть использована на практике в составе солнечных энергосистем [2]. Однако солнечные коллекторы и фотоэлектрические панели сильно зависят от сезонных и географических характеристик воздействия солнечного излучения на поверхность Земли. Эти характеристики могут значительно изменяться в течение одного солнечного дня, ограничивая продолжительность эффективной выработки энергии 7-8 часами в день [3].

Одним из вариантов компенсации дисбаланса выработки энергии является интеграция системы накопления тепловой энергии (ХТЭ) в солнечный коллектор, что обеспечит стабильное получение энергии потребителем в течение 24 часов [4]. Интеграция систем ХТЭ в концентраторные установки позволяет достичь эффективности аккумулирования тепла до 50-100% за счет прямой аккумуляции энергии солнечного излучения, в зависимости от конструкции и режимов работы подсистемы [5]. С другой стороны, для фотоэлектрических солнечных панелей потребуются дополнительные меры по преобразованию электроэнергии в тепло, что значительно снизит общую эффективность такой системы (потери энергии до 50%). Электрохимические батареи по-прежнему являются наиболее подходящей промежуточной подсистемой хранения энергии для фотоэлектрических установок, с КПД с эффективностью хранения более 80%.

Циклические системы ХТЭ разделены на три типа: системы теплоёмкостные, термохимические и системы на фазовом переходе. Для сравнения систем хранения тепловой энергии обычно рассматриваются шесть параметров: плотность хране-

ния энергии (объемная и гравиметрическая), температура хранения, продолжительность хранения, транспортабельность материалов, технологическая зрелость и сложность соответствующих технологий [6].

МГ используются для термохимического хранения энергии в существующих системах ХТЭ [7]. Для интеграции МГ в системы ХТЭ, такие гидридные подсистемы должны быть способны работать при очень высоких температурах (>500 °C). Теплота, получаемая от реакции образования МГ, зависит от состава используемого интерметаллического соединения (ИМС) и может составлять до 75 кДж/моль H_2 для высокотемпературных МГ на базе Mg, Ti и др. [8] и 20–35 кДж/моль H_2 для низкотемпературных (типов AB_5 и AB_2) [9]. Термодинамические свойства сплавов типа AB_5 и AB_2 подходят для работы с использованием низкопотенциального тепла (<100 °C), поэтому они могут быть использованы для системы ХТЭ на основе МГ, работающей при температурах, близких к комнатным. В большинстве обсуждений, рассматриваются так называемые закрытые МГ системы, в которых МГ реактор работает в связке с другой МГ подсистемой [10, 11]. Некоторые недавние исследования посвящены так называемым открытым МГ-системам, где реактор непосредственно интегрирован в водородную инфраструктуру установки [11, 12].

Целью исследования является оценка характеристик одноступенчатой системы ХТЭ на базе низкотемпературной МГ-системы с замкнутой газовой подсистемой. Основными задачами исследования являются изучение циклического объема водорода и циклической стабильности, определение рабочего давления, тепловой мощности и КПД.

Экспериментальные результаты показывают, что стабильная циклическая работа МГ системы ХТЭ с циклической плотностью хранения энергии 208 МДж/м^3 может быть достигнута при максимальной тепловой мощности 1,05 кВт. Динамика реакции и производительность системы могут быть значительно улучшены за счет снижения теплового сопротивления и балластной тепловой массы реактора, а также за счет внедрения внутренних эффективных теплообменников с высокой удельной поверхностью теплопередачи. Оптимизированные низкотемпе-

ратурные системы ХТЭ на базе МГ технологии могут быть использованы в климатически ориентированных приложениях, таких как МГ-стартеры для холодной погоды или системы «поддержания тепла».

В докладе приведены результаты работ, выполненные за счет гранта Российского научного фонда № 25-19-00696, <https://rscf.ru/project/25-19-00696/>.

1. Peng X., Root T.W., Maravelias C.T. Storing solar energy with chemistry: the role of thermochemical storage in concentrating solar power // Green Chemistry. 2017. V. 19(10). P. 2427-2438.

2. Abbott D. Keeping the Energy Debate Clean: How Do We Supply the World's Energy Needs? // Proceedings of the IEEE. 2010. V. 98(1). P. 42-66.

3. Chang H., et al. Experimental study on comprehensive utilization of solar energy and energy balance in an integrated solar house. // Energy Conversion and Management. 2015. V. 105. P. 967-976.

4. Desideri U., Campana P.E. Analysis and comparison between a concentrating solar and a photovoltaic power plant // Applied Energy. 2014. V. 113. P. 422-433.

5. Denholm P. et al. Decarbonizing the electric sector: Combining renewable and nuclear energy using thermal storage // Energy Policy. 2012. V. 44. P. 301-311.

6. Pardo P., et al. A review on high temperature thermochemical heat energy storage // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2014. V. 32. P. 591-610.

7. Sarath Babu K., Anil Kumar E., Srinivasa Murthy S. Thermochemical energy storage using coupled metal hydride beds of Mg-LaNi₅ composites and LaNi₅ based hydrides for concentrated solar power plants // Applied Thermal Engineering. 2023. V. 219. P. 119521.

8. Zaluska A., Zaluski L., Ström-Olsen J.O. Nanocrystalline magnesium for hydrogen storage // Journal of Alloys and Compounds. 1999. V. 288(1). P. 217-225.

9. Bowman R.C., Fultz B. Metallic Hydrides I: Hydrogen Storage and Other Gas-Phase Applications // MRS Bulletin. 2002. V. 27(9). P. 688-693.

10. Qin F., et al. Development of a metal hydride refrigeration system as an exhaust gas-driven automobile air conditioner // Renewable Energy. 2007. V. 32(12). P. 2034-2052.

11. Park I.-S., et al. Investigation of coupled AB₅ type high-power metal hydride reactors // International Journal of Hydrogen Energy. 2009. V. 34(14). P. 5770-5777.

12. Bürger I., et al. Lightweight reactor design by additive manufacturing for preheating applications using metal hydrides // International Journal of Hydrogen Energy. 2021. V. 46(56). P. 28686-28699.

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СПЛАВОВ AB₅ ТИПА

Свеженцева А.Ю.¹, Казаков А.Н.², Блинов Д.В.^{1,2}

¹Национальный исследовательский университет «МЭИ»,
г. Москва, Россия

²Объединенный Институт Высоких Температур РАН,
г. Москва, Россия

Значительные ухудшения экологической обстановки, а также истощение углеводородных энергоресурсов представляют серьезную проблему для современного общества. Решением может стать переход к нетрадиционной энергетике, основанной на использовании возобновляемых источников энергии (ВИЭ). При этом в качестве вторичного энергоносителя, необходимого для компенсации непостоянства ВИЭ, может быть использован водород. Хранение и преобразование водорода в электроэнергию можно осуществлять в установках с применением металлгидридных технологий, основанных на обратимом образовании

гидридных фаз в кристаллической структуре водородпоглощающего материала.

Преобразование водородного топлива в электроэнергию может осуществляться электрохимическим способом в топливных элементах (ТЭ) различных видов и химических источниках тока (ХИТ). Ni-МН аккумуляторы являются наиболее изученным видом ХИТ, они обладают значительной емкостью и кинетикой заряд/разряда, стабильностью работы в широком диапазоне температур, устойчивостью к перезаряду/переразряду, а также высокой удельной плотностью хранимой энергии. Они также являются экологичными и безопасными [1].

Основной проблемой металлгидридных систем является ограниченный срок службы, зависящий, в основном, от снижения эффективности работы анодных электродов. Варьирование состава сплава, а также различные виды предварительной обработки металлгидридного анодного электрода оказывают значительное влияние на его характеристики. Основными коммерчески используемыми типами металлгидридных соединений являются сплавы, имеющие обозначения – AB_5 , AB_2 , A_2B_3 , в которых металлы группы «А» способны образовывать стабильный гидрид, а металлы группы «В» в нормальных условиях с водородом не взаимодействуют. $LaNi_5$ является наиболее популярным интерметаллическим соединением AB_5 типа. Частичные замещение La и Ni на другие металлы позволяют существенно влиять на его характеристики и стоимость [2].

В данной работе были приготовлены и исследованы электроды на основе сплавов $La_{0,8}Ce_{0,2}Ni_4Co_{0,4}Mn_{0,3}Al_{0,3}$, $La_{0,6}Ce_{0,2}Nd_{0,2}Ni_4Co_{0,4}Mn_{0,3}Al_{0,3}$, $LaNi_{4,4}Fe_{0,3}Al_{0,3}$ и $LaNi_{4,6}Mn_{0,2}Al_{0,2}$.

Образцы сплавов изготовлены из взвешенных в стехиометрических соотношениях металлов в электродуговой печи и переплавлены не менее трех раз для достижения однофазности состава. Рабочие электроды изготовлены из фракций измельченного порошка размером 40–60 мкм, смешанного с карбонильным никелем (1:4) методом холодного прессования при давлении 25 МПа. Спрессованные образцы в виде таблетки размерами $d = 10$ мм, $h = 1$ мм, заключались между пластинами из пеноникеля с токоотводами. Полученные электроды помеща-

лись в стандартные трехэлектродные ячейки с 6М раствором КОН для проведения исследований электрохимических характеристик [3].

На первом этапе исследований электрохимических характеристик проведена активация рабочих электродов. В ходе активации в течение 10 циклов при плотности тока 100 мА/г лучшие показатели разрядной емкости были достигнуты сплавом $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Ni}_4\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.3}\text{Al}_{0.3}$, что связано с наличием в составе дорогостоящего кобальта. Важно отметить, что все сплавы обладают высокой скоростью активации, максимальная разрядная емкость достигается на 2–3 цикл.

Производительность при высоких плотностях тока электродов является важной характеристикой, представляющей способность металлгидридного электрода обеспечить высокие разрядные характеристики при плотностях тока, кратно превышающих рабочие. В исследовании плотность тока разряда ступенчато повышалась от 100 мА/г до 2100 мА/г с шагом в 300 мА/г до потенциала разряда 0.6 В. Лучший результат в данном испытании достигнут для сплава $\text{LaNi}_{4.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Al}_{0.2}$, выраженный в минимальных потерях емкости от начального значения относительно других электродов. При этом максимальная разрядная емкость при плотности тока 2100 мА/г достигается для сплава $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Ni}_4\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.3}\text{Al}_{0.3}$. Характер кривых с сильным наклоном указывает на высокую скорость снижения емкости, соответственно работа при высоких плотностях тока для таких сплавов ограничена.

Циклическая стабильность является одной из важнейших характеристик, определяющей срок службы электрода. Наибольшую остаточную разрядную емкость после 100 циклов заряд/разряд при плотности тока 300 мА/г демонстрирует сплав $\text{La}_{0.6}\text{Ce}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Ni}_4\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.3}\text{Al}_{0.3}$, худший результат – $\text{LaNi}_{4.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Al}_{0.2}$. Основной причиной ухудшения разрядной емкости в ходе циклических экспериментов является низкая механическая стабильность приготовленных таблеток металлгидридных электродов. В циклических экспериментах наблюдается постепенное разрушение таблетки и осаждение порошка на дно электрохимической ячейки.

В рамках данной работы были исследованы и проведен сравнительный анализ электрохимических характеристик металлгидридных электродов на основе многокомпонентных AB₅ сплавов, содержащие дорогостоящие Co и Nd и без них: La_{0,8}Ce_{0,2}Ni₄Co_{0,4}Mn_{0,3}Al_{0,3}, La_{0,6}Ce_{0,2}Nd_{0,2}Ni₄Co_{0,4}Mn_{0,3}Al_{0,3}, LaNi_{4,4}Fe_{0,3}Al_{0,3} и LaNi_{4,6}Mn_{0,2}Al_{0,2}.

Наиболее энергоемким, легко активируемым и устойчивыми к работе при высоких плотностях тока является электрод на основе сплава La_{0,8}Ce_{0,2}Ni₄Co_{0,4}Mn_{0,3}Al_{0,3}, однако, имеет более низкие показатели циклической стабильности относительно других электродов. Данный тип электродов подойдет для электрохимических устройств, в которых важное значение отдается энергоемким и устойчивым к большим нагрузкам системам, при этом срок службы играет меньшую роль.

Электрод на основе сплава La_{0,6}Ce_{0,2}Nd_{0,2}Ni₄Co_{0,4}Mn_{0,3}Al_{0,3} обладает меньшими значениями по максимальной разрядной емкости и устойчивости к высоким плотностям тока, однако имеет высокую циклическую стабильность и, соответственно, срок службы.

Наименьшее значение разрядной емкости, а также производительности при высоких плотностях тока наблюдается у электрода на основе сплава LaNi_{4,4}Fe_{0,3}Al_{0,3}, по циклической стабильности он также уступает первым двум сплавам. Электрод на основе LaNi_{4,6}Mn_{0,2}Al_{0,2} демонстрирует достаточную максимальную разрядную емкость, а также является наиболее устойчивым к работе при высоких плотностях тока, однако значительное снижение емкости в течение 100 циклов делает его неперспективным к длительному использованию. Исходя из сравнительного анализа следует отметить высокие рабочие показатели для Co, Nd-содержащих электродов. В то же время, Co, Nd-несодержащие образцы могут представлять интерес с точки зрения ресурсо- и экономической эффективности при разработке электрохимических систем на основе металлгидридных технологий.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-19-00696, <https://rscf.ru/project/25-19-00696/>.

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

2. Казаков А.Н., Борзенко В.И., Дуников Д.О., Романов И.А., Блинов Д.В., Эффективные гидридообразующие материалы на основе LaNi_5 для систем аккумулирования энергии // Российские нанотехнологии. 2021. Т. 16. № 2. С. 208-214.

3. Казаков А.Н., Дуников Д.О., Борзенко В.И., Разработка методики изготовления и исследования образцов интерметаллических соединений для систем хранения и очистки биоводорода // Вестник МЭИ. 2014. № 3. С. 16-20.

ВЫБОР МАТЕРИАЛА ДЛЯ МЕТАЛЛОГИДРИДНОГО ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА ИЗ ПРОДУКТОВ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ МЕТАНА

Ахременков Б.В.

ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН,
г. Черноголовка, Московская область, Россия

Актуальной проблемой внедрения водорода в новые отрасли, такие как транспорт и энергоснабжения, остается отсутствие инфраструктуры и локальных производственно-потребительских цепочек. Решением может стать использование существующих газовых сетей для получения водорода через прямой неокислительный риформинг метана ($\text{CH}_4 \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{C}$). Преимущества метода включают меньшую энергоемкость процесса относительно электролиза воды [1–3], а также отсутствие прямых выбросов CO/CO_2 [4]. Перспективным направлением является плазмохимическое разложение с применением СВЧ-техники, снижающее энергию диссоциации за счет усиления тепловых эффектов.

Разработан СВЧ-плазмотрон для конверсии метана с частотой 2.45 ГГц, использующий электродуговую инициацию плазмы и азот в качестве плазмообразующего газа. Установка обеспечивает производительность до $2 \text{ м}^3 \text{ CH}_4/\text{ч}$ с конверсией водорода $\sim 60\%$ и параллельным применением двух СВЧ-источников для стабилизации плазменного факела. Результаты подтвердили возможность масштабирования системы до $20 \text{ м}^3 \text{ CH}_4/\text{ч}$, что актуально для промышленного внедрения на частоте 915 МГц.

Для этого был оптимизирован метод ввода СВЧ-энергии через делитель с продольными щелями в реакторе, обеспечивающий сдвиг разрядной камеры на 90° и смещение на $1/4$ длины волны для стабилизации плазмы.

В контексте СВЧ пиролиза метана ключевой задачей является выделение высокочистого водорода, осложненное неполной конверсией сырья и формированием газовых смесей (CH_4/H_2 с примесями C_2H_2 , C_2H_6) при атмосферном давлении и температурах менее 100°C . Решение заключается в разработке технологии выделения водорода из газовой смеси на основе металлгидридных технологий. Метод демонстрирует оптимальное сочетание селективности в заданных рабочих условиях (1 атм , $T < 100^\circ\text{C}$) и регенеративной способности [5].

Сравнительный анализ металлгидридов (AB , AB_2 , AB_5) выявил перспективность AB_5 -структур. Модификация сплава LaNi_5 замещением Ni на Al ($\text{LaNi}_{4.45}\text{Al}_{0.55}$) позволила снизить равновесное давление гидрирования до целевых значений, что подтверждено изотермами сорбции [6]. Однако кинетика процесса лимитируется тепломассопереносом. Для интенсификации разработан и синтезирован композитный катализатор на основе графеновых наноструктур с иммобилизованными наночастицами Ni ($\text{Ni}/\text{ГПМ}$), обеспечивающий синергию каталитической активности (ускорение диссоциации H_2) и теплопроводности [7]. Технология включает в себя следующие стадии:

- диспергирование $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ в суспензии оксида графита;
- термообработку в инертной среде ($700\text{--}900^\circ\text{C}$);
- восстановление в H_2 -потоке ($300\text{--}500^\circ\text{C}$) с формированием катализатора.

Водородсорбционные характеристики образцов измеряли на волюметрическом автоматическом адсорбционном анализаторе высокого давления HSorб 2600 Ultrametrics. Перед проведением экспериментов образец активировался путем вакуумного нагрева до 150 °С с последующим насыщением водородом при начальном давлении 20.6 ± 0.5 атм и температуре 25 °С. Циклы повторялись до воспроизводимости кинетических кривых абсорбции водорода, рассчитанных по падению давления в системе. После измерения кинетики абсорбции чистого водорода, образец снова вакуумировали при соответствующей температуре нагрева и повторяли кинетические измерения на смеси водорода с воздухом, приготовленной в буферной емкости в соотношении 19:1, что соответствовало содержанию воздуха в водород-воздушной смеси, равному 5%. Измерения проводили при тех же условиях, что и в экспериментах на чистом водороде.

Установлено, что введение добавки Ni/ГПМ, осуществленное путем смешения с порошком сплава в шаровой мельнице в водородной среде, в количестве 2 ± 0.01 % от массы исходного сплава, улучшает кинетику протекания сорбции водорода. Дополнительным преимуществом использования добавки Ni/ГПМ оказалась более высокая устойчивость к примесям воздуха в газовой смеси – наличие примеси воздуха в составе газовой смеси существенно снижает скорость абсорбции водорода исходным сплавом, тогда как для композита процесс сорбции протекает в несколько раз быстрее.

Рентгенофазовый анализ показал, что гидрирование протекает практически полностью с образованием гидрида (94.4 масс. %), сохраняющего гексагональную структуру исходного интерметаллида типа CaCu_5 с увеличенным на 15.4% периодом решетки.

Таким образом, в результате комплексного подхода к решению задачи выделения водорода из продуктов плазмохимического разложения метана с учетом специфики разрабатываемых технологических процессов была произведена адаптация высокоселективного по водороду композита металлгидрида $\text{LaNi}_{4.45}\text{Al}_{0.55}$ путем использования Ni/ГПМ для улучшения кинетики гидрирования и общего тепломассопереноса, что открывает новые возможности для технологий выделения водорода.

Работа выполнена в рамках в рамках Госзадания (№ гос-регистрации 124013000692-4), ФЦП «Россия-Африка» (Соглашение № 075-15-2024-654) и Гранта РНФ (Соглашение № 23-13-00418).

1. Oday Daghagheleh, Johannes Schenk, Heng Zheng, Michael Andreas Zarl, Manuel Farkas, Daniel Ernst, Lina Kieush, Markus Lehner, Nikolaos Kostoglou, Robert Obenaus-emler, Optimizing methane plasma pyrolysis for instant hydrogen and high-quality carbon production // International Journal of Hydrogen Energy. 2024. P. 1406-1417, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.07.129>.

2. Петин С.Н. Энергетическая эффективность производства и потребления водорода // Вестник МЭИ. 2019. № 2. С. 29-36.

3. Михайлов А.В., Бабич К.И., Обрывалин М.В., Денисов Ю.С. Субботин Д.И. Сравнение энергозатрат на производство водорода методами электролиза и плазменного пиролиза природного газа // I Международная VII Всероссийская конференция «Химия и химическая технология: достижения и перспективы», 27-29 ноября 2024 г. Доклад 0617.

4. Dae Hoon Lee, Hongjae Kang, Youna Kim, Hohyun Song, Heesoo Lee, Jeongan Choi, Kwan-Tae Kim, Young-Hoon Song. Plasma-assisted hydrogen generation: A mechanistic review // Fuel Processing Technology. 2023. V. 247. Art. 107761.

5. Lototsky M.V., Tarasov B.P., Yartys V.A. Gas-phase applications of metal hydrides // J. Energy Storage. 2023. V. 72. Art. 108165.

6. 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 H₂ // Inorganics. 2023. V. 11. Art. 290.

7. Тарасов Б.П., Арбузов А.А., Володин А.А., Можжухин С.А., Ключев М.В. Никель-графеновый катализатор гидрирования магния и синтеза углеродных наноструктур // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология. 2017. № 8. С. 43-46.

ВЛИЯНИЕ МЕТАЛЛ-УГЛЕРОДНЫХ ДОБАВОК НА ВОДОРОДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ TiFe

Шамов И.Д.

ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН,
г. Черноголовка, Московская область, Россия

В работе представлены результаты экспериментальных исследований по изучению влияния металл-углеродных каталитических добавок на водородсорбционные свойства модифицированного интерметаллида TiFe.

В качестве исходного сплава был взят образец TiFe, выплавленный методом индукционной плавки в атмосфере очищенного аргона с добавлением 2 мас. % мишметалла в качестве раскислителя. Атомное отношение Ti:Fe – 1.11, содержание основной фазы TiFe – 96.3%, содержание кислорода – 0.037 мас. %

Наличие кислорода в сплаве и водороде негативно сказывается на водородоемкости интерметаллического соединения (ИМС), ухудшает кинетику и циклическую стабильность материала [1].

Для ускорения гидрирования сплавов предлагается использовать катализаторы на основе наночастиц металлов, нанесенных на поверхность графеноподобных материалов (ГПМ). Такие добавки также могут защищать поверхность сплава от отравления загрязняющими примесями.

Синтез Fe-графенового материала (Fe/ГПМ) проводили в два этапа. На первом этапе получили оксид графита модифицированным методом Хаммерса и Оффемана – окислением графита перманганатом калия в концентрированной H_2SO_4 [2]. Затем смешивали водную суспензию оксида графита и водный раствор нитрата железа, обрабатывали полученную смесь ультразвуком в течение 1 ч и сушили при 90 °С. В результате образовывались тонкие листы черного цвета, после измельчения которых в мельнице получали мелкодисперсный порошок. Полученный материал отжигали в потоке аргона в кварцевом реакторе, часть

которого находилась в предварительно нагретой до 900 °С трубчатой печи. Далее проводили восстановление водородом в трубчатом реакторе диаметром 40 мм при температуре 400 °С в потоке водорода со скоростью 200 мл/мин в течение 30 мин.

Полученный Fe-графеновый материал представлял собой наночастицы железа размером 10–50 нм, равномерно распределенные на графеновых листах. Данные сканирующей электронной микроскопии приведены на рис. 1а. Элементная карта поверхности Fe/ГПМ катализатора составлена с помощью EDX-приставки сканирующего электронного микроскопа Zeiss LEO SUPRA 25 (рис. 1б), из которой определены содержания С – 60.2; О – 17.5; Fe – 21.0 мас. %.

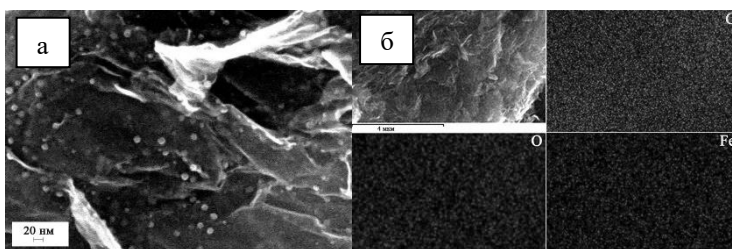


Рис. 1. а) Микрофотография СЭМ синтезированного Fe/ГПМ катализатора, б) Элементная карта поверхности Fe/ГПМ

По данным термогравиметрического анализа (рис. 2), содержание железа в Fe/ГПМ составило около 22%.

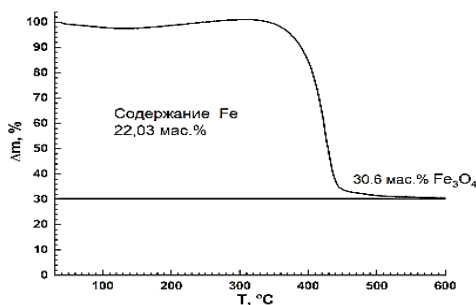


Рис. 2. Термограмма окисления композита Fe/ГПМ

Для определения степени окисления железа в катализаторе была использована Мессбауэровская спектроскопия. В таблице приведены результаты для образцов, хранящегося на воздухе (А-52) и восстановленного в атмосфере водорода при 400 °С (А-52 АСТ 400).

Результаты Мессбауэровской спектроскопии

Образец	Масса навески, мг	Фаза	Количество фазы, %	δ , мм/с
А-52	73	α -Fe	43	0.0(1)
		Fe(+3)	40	0.33(1)
			8	0.35(1)
			9	
А-52 АСТ 400	63	α -Fe	66	0
		Fe+C _n	6	-0.07(1)
		Fe(+3)	28	0.32(1)

После восстановления в атмосфере водорода содержание неокисленной фазы α -Fe выросло на 23%.

Композит TiFe с Fe/ГПМ добавкой получили механохимической обработкой в планетарной шаровой мельнице. В размольный стакан помещалась навеска образца фракцией ≤ 1 мм, порошок катализатора (2 мас. % от навески) и 40 стальных шаров диаметром 10 мм. Массовое соотношение навески с добавкой и шаров было 1:40. Герметичный стакан вакуумировался, затем производился помол в атмосфере водорода (давление 30–35 атм) в течение 3 часов при частоте вращения стакана 100 об/мин.

Для оценки изменений активационных параметров, была проведена серия экспериментов по определению скорости поглощения водорода после активации при различных температурах вакуумной откачки немодифицированного и модифицированного образца TiFe. Результаты представлены на рис. 3а.

Построены изотермы «давление водорода – содержание водорода в гидридной фазе» для модифицированного и немодифицированного сплава при температурах 25 и 40 °С (рис. 3б).

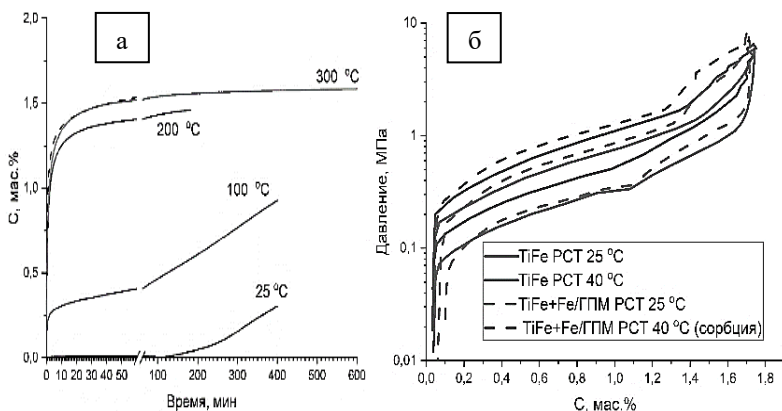


Рис. 3. а) Поглощение водорода сплавом TiFe после активации вакуумным нагревом (указаны температуры дегазации).

Пунктирная линия – сорбция водорода сплава с Fe/ГПМ катализатором после вакуумирования при 25 °С. б) Изотермы «давление водорода – содержание водорода в гидридной фазе»

Определено, что модифицированный Fe/ГПМ катализатором образец после вакуумной откачки при комнатной температуре показывает сопоставимые сорбционные характеристики с кривой поглощения водорода для немодифицированного образца TiFe, вакуумированного при 300 °С. Добавление Fe/ГПМ катализатора активирует сплав TiFe.

В докладе представлены и обсуждены результаты работ, выполненных в рамках Госзадания (№ гос. регистрации 124013000692-4) и Гранта РНФ (Соглашение № 23-13-00418).

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

2. Арбузов А.А., Мурадян В.Е., Тарасов Б.П. Синтез графеноподобных материалов восстановлением оксида графита // Изв. АН. Сер. хим. 2013. № 9. Р. 1962-1966.

ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ $\text{La}(\text{Ni}, \text{Al})_5$, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОДУГОВОЙ И ИНДУКЦИОННОЙ ПЛАВКИ

Шмалый С.В., Володин А.А.

ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН,
г. Черноголовка, Московская область, Россия
E-mail:shmalysv@icp.ac.ru

Введение

Соединения AB_5 -типа (т.н. фазы Хоке) характеризуются относительно высокими электрохимическими и водородсорбционными характеристиками [1, 2]. Многие исследования соединений данного типа посвящена замене компонентов, таких как La и Ni, на различные элементы (Mm, Nd, Pr, Al, Co, Mn, и пр.) [3]. Электрохимические характеристики соединений с различным содержанием заместителей (в т.ч. Al) изучены недостаточно системно и ранее не рассматривалась их зависимость от способа получения соединений. Системность и комплексность в изучении свойств интерметаллических соединений (ИМС) необходима для понимания возможных корреляций между характеристиками и фундаментальных свойств соединений.

Экспериментальная часть

ИМС состава $\text{La}(\text{Ni}, \text{Al})_5$ были выплавлены методами электродуговой и индукционной плавки. Фазовый состав соединений устанавливался методом рентгенофазового анализа (РФА) с $\text{CuK}\alpha$ излучением. Дополнительная проверка состава ИМС проводилась с применением метода лазерно-абляционной атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС) и масс-спектрометрии (МС). Электрохимические характеристики изучались с использованием потенциостата Elins P-20X8 в различных режимах. Полученные данные сверялись с данными литературы и дополнялись по необходимости.

Результаты и обсуждение

По данным РФА полученные образцы соответствует структуре АВ₅-типа (рис. 1). Однако следует отметить, что образцы, полученные методом электродуговой плавки, обладают большей неоднородностью распределения заместителей в пределах фазы, что следует из соотношения пиков на полученных рентгенограммах.

По результатам АЭС были получены данные о массовом содержании компонентов образцов, которые позволили установить стехиометрический состав. Полученные данные совпадают (в пределах погрешности 5% масс.) с данными МС.

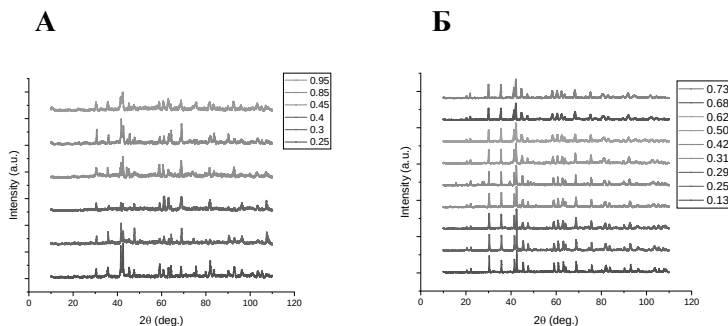


Рис. 1. А – Результаты РФА образцов $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$ полученных методом электродуговой плавки; Б – результаты для образцов, полученных методом индукционной плавки

Согласно результатам электрохимических измерений (рис. 2), максимальная разрядная емкость индукционно выплавленных образцов превосходит емкость электродуговых в диапазоне замещения от 0.25 до 0.42 и имеет вид нормального распределения, что сходится с данными литературы. В то же время средняя емкость серии электродуговых образцов выше и слабее зависит от степени замещения в диапазоне от 0.55 до 0.95.

Дополнительно были изучены устойчивость к разряду высокими токами (High-rate discharge ability, HRD) и циклическая стабильность (рис. 3). Было выявлено, что характеристики HRD у двух типов образцов практически не отличается, однако цик-

лическая стабильность индукционно полученных интерметаллидов превосходит значения для электродуговых.

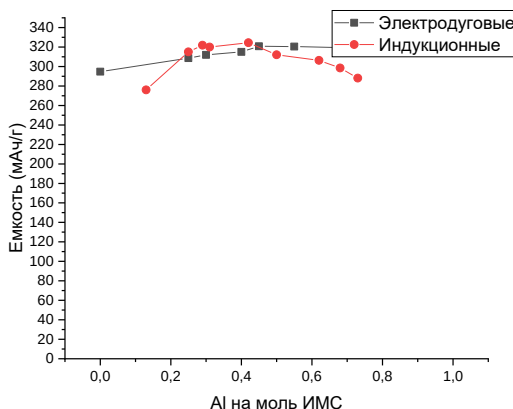


Рис. 2. Максимальная разрядная емкость после проведения электрохимической активации образцов $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$

А

Б

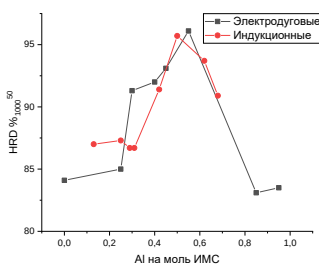
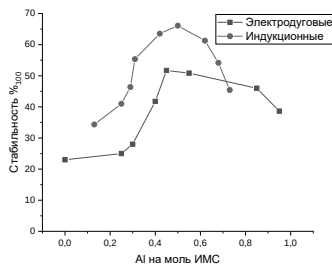


Рис. 3. А – Характеристика HRD для образцов $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$;

Б – циклическая стабильность образцов $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$

Заключение

Таким образом, образцы, полученные индукционной плавкой, показывают более стабильные характеристики. Тем не менее, в обоих типах образцов наблюдается одинаковая динамика роста и последующего спада электрохимических характе-

ристик по мере замещения Ni на Al. Оптимальными степенями замещения можно постановить от 0.3 до 0.55Al на моль ИМС.

Работа выполнена в рамках Госзадания (гос. рег. № 124013000692-4).

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 H₂ // 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 AB₅-type intermetallic compounds // International Journal of Hydrogen Energy. 2021. V. 46. P. 13622-13631.

КОМПОЗИТНЫЕ КАТОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ТРОЙНОГО ГИДРОКСИДА Ni-Al-Co С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ ДЛЯ ЩЕЛОЧНЫХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА

Якушин И.О.¹, Нестерова А.Н.^{1,2}, Володин А.А.¹

¹ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН,
г. Черноголовка, Московская область, Россия

²Ивановский государственный университет, г. Иваново, Россия

Гидроксид никеля традиционно используется в качестве катодного материала щелочных источников тока. Обычно при синтезе образуется его стабильная β-форма с упорядоченной структурой, однако она обладает двумя серьезными недостатками – крайне низкая электропроводность и низкая емкость. Для преодоления первого недостатка используют добавки различ-

ных углеродных наноматериалов, например углеродных нанотрубок (УНТ). Существует α -форма гидроксида никеля, которая имеет более разупорядоченную структуру, за счет чего его емкость выше, однако эта форма является нестабильной. Для стабилизации α -формы используют различные добавки металлов, например Al [1], Co [2], Fe [3] и другие. Наши предыдущие исследования показали, что добавка Al приводит к значительному увеличению удельной емкости, однако она быстро падает при циклировании. В то же время, добавка Co или Zn увеличивает удельную емкость не так сильно, но она остается стабильной более чем на 100 циклах заряда-разряда. В данной работе приведены исследования композитов на основе тройных гидроксидов Ni-Al-Co.

Синтез $\text{NiAlCo}(\text{OH})_n$ -УНТ композитов

Синтез проводили по модифицированной методике из работы [4]. Рассчитанные количества нитратов никеля, алюминия и кобальта, УНТ и мочевины растворяли в дистиллированной воде и помещали в автоклав с тефлоновым корпусом. Автоклавировали при 160 °С в течение 8 часов. После остывания композит многократно промывали дистиллированной водой и этанолом до pH = 7, а затем высушивали на воздухе в течение 8 часов. Содержание добавки металлов – 5, 7 и 10 масс. %. Мольное соотношение Al:Co во всех образцах – 1:1.

Исследование удельной емкости электродов

В качестве рабочего материала катода использовали смесь полученного композита (рабочий материал электрода) и 5%-ную водную суспензию ПТФЭ (связующее). Для формирования катодов к навескам рабочих материалов добавляли водную суспензию ПТФЭ и перемешивали до пастообразного состояния. Полученную пасту наносили между двумя пластинами из пеноникеля, высушивали при 80 °С в течение 1 часа и запрессовывали при 5 МПа в течение 2 минут. Смесь ИМС АВ₅-типа (рабочий материал анода) и карбонильного никеля (добавка, компенсирующая изменение размера частиц в процессе заряда-разряда) помещали в пресс-форму и запрессовывали при 12.5 МПа в течение 5 минут, формируя таблетку. На пеноникелевую пластину

помещали две таблетки 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.

На рентгенограммах (рис. 1) для всех образцов видны пики 11, 23, 34 и 60, характерные для α -Ni(OH)₂, которые соотносятся с Брэгговскими позициями (JCPDS: 38-0715) [1–4]. Небольшое отклонение можно объяснить изменением параметров кристаллической решетки за счет включения в нее алюминия и кобальта.

Результаты измерения удельной емкости композитов представлены на рисунке 2. Наибольшая удельная емкость составила 170 мАч/г для композита, содержащего 10 масс. % добавки металлов. Для образцов с 5 и 7 масс. % добавки максимальные удельные емкости составили 147 мАч/г и 136 мАч/г соответственно.

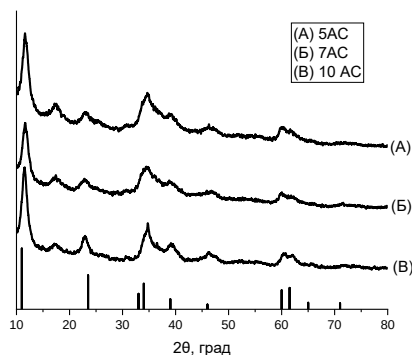


Рис. 1. Рентгенограммы композитов. 5AC, 7AC, 10AC – образцы, содержащие 5, 7 и 10 масс. % добавки металлов соответственно

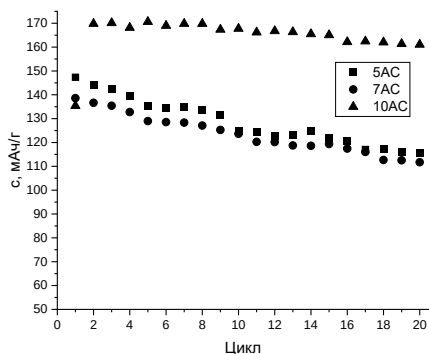


Рис. 2. Удельная емкость композитов при циклировании, 50 мА/г:
5АС, 7АС, 10АС – образцы, содержащие 5, 7 и 10 масс. %
добавки металлов соответственно

Также стоит отметить, что образец, содержащий 10 масс. % добавки металлов, почти не теряет емкость на первых 20 циклах заряда-разряда, а образцы, содержащие 5 и 7 масс. % добавки, постепенно деградируют, что может говорить о недостаточном количестве кобальта для стабилизации α -фазы и постепенном переходе в β -фазу.

Заключение

Использование тройных гидроксидов позволяет комбинировать свойства, получаемые при добавке металлов по отдельности. На данный момент ведется исследование широкого диапазона составов и производится подбор композита с наилучшими показателями по удельной емкости и циклической стабильности.

В докладе приведены результаты работ, выполненных в рамках Государственного задания (Гос. рег. № 124013000692-4).

1. Zhou F., Wu M., Hu W., Jiang Z.-G., Noreus D. Alpha nickel hydroxide electrodes improve aqueous rechargeable batteries capacity // Materials Research Bulletin. 2024. V. 179. Art. ID 112967.

2. Zhang L., Qin R., Pan Y., et al. Boosting discharge capability of α -Ni(OH)₂ by cobalt doping based in robust spherical structure // Int. J. Hydrogen Energy. 2022. V. 47. P. 1083-1091.

3. Liu Y., Yu J., Jiang M., et al. A more economical choice for the cathode material of Ni-MH batteries with high electrochemical performances: 3D flower-like Ni-Fe LDHs // Int. J. Hydrogen Energy. 2022. V. 47. P. 41087-41096.

4. Lan H., Tian L., Wang W., et al. La/Ce-doping spherical α -Ni(OH)₂ with high discharge capacity and long cycling durability for nickel metal hydride batteries // J. Alloys Compd. 2024. V. 1008. 176671.

МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ La(NiAl)₅ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОВОЛОКНАМИ

Горячева Е.А.^{1,2}, Володин А.А.²

¹Ивановский государственный университет, г. Иваново, Россия

²ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН,
г. Черноголовка, Московская область, Россия

Модификация поверхности интерметаллидов углеродными нановолокнами (УНВ) имеет перспективу для улучшения электрохимических характеристик анодных материалов Ni-MH аккумуляторов. Благодаря высокой удельной поверхности и электропроводности углеродные нановолокна способствуют увеличению скорости электронного транспорта и кинетики электрохимических реакций на поверхности электродов. Для модификации могут быть использованы различные методы, включая CVD (химическое осаждение из газовой фазы), позволяющий контролировать морфологию и распределение УНВ на поверхности материала. Экспериментальные исследования показывают, что оптимальное содержание УНВ в композите может значительно повысить разрядную емкость и стабильность Ni-MH аккумуляторов.

Экспериментальная часть

Каталитический синтез углеродных нановолокон проводили непосредственно на поверхности интерметаллида $\text{LaNi}_{4.45}\text{Al}_{0.55}$ в горизонтальном трубчатом реакторе проточного типа при атмосферном давлении и температуре 700°C . Кварцевую лодочку с образцом помещали в холодную зону реактора, затем в реактор подавали рабочую смесь газов: $\text{Ar}(30 \text{ мл/мин})\text{:H}_2(100 \text{ мл/мин})\text{:C}_2\text{H}_4(50 \text{ мл/мин})$ в течение получаса. После продувки устанавливали температуру печи равной 700°C . По достижении заданной температуры лодочку перемещали в рабочую зону реактора. Было получено 5 образцов, время синтеза составляло 1, 3, 5, 7 и 10 минут, соответственно. В конце синтеза образец перемещался в холодную зону реактора и остужался до комнатной температуры в атмосфере аргона. Элементный состав поверхности исследовался на микроскопе Jeol JSM-U3 (Япония) с рентгеноспектральным микроанализатором (EDX). Электрохимические измерения проводили в трех-электродной ячейке с 9М водным раствором KOH в качестве электролита, $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$ противозлектродом и Hg/HgO электродом сравнения на потенциостате ELINS P-40X.

Результаты и их обсуждение

По микрофотографиям видно, что углеродные нановолокна равномерно покрывают поверхность металлических частиц в виде островков диаметром 5–20 нм, размеры которых увеличиваются с увеличением времени синтеза от 1 до 10 минут (рис. 1).

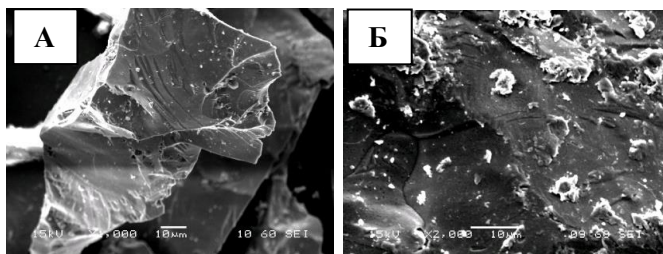


Рис. 1. Микрофотографии поверхности образца до синтеза (А); после 10 минут синтеза (Б)

Результаты EDX-анализа (рис. 2) показали, что незначительно изменилось содержание никеля на поверхности. Поскольку никель является катализатором синтеза УНВ, то его часть была израсходована на рост углеродных нановолокон.

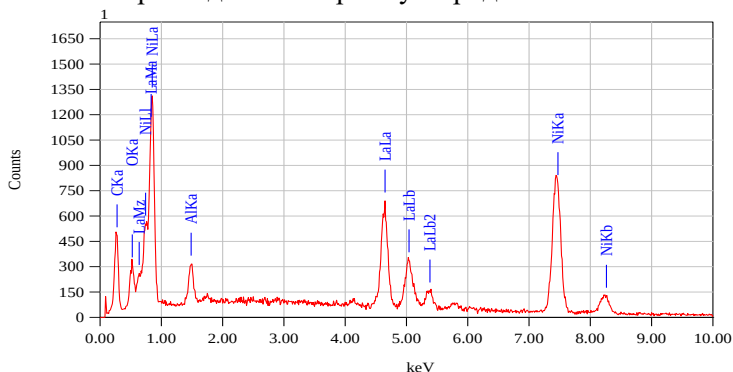


Рис. 2. EDX-спектр поверхности образца ИМС с УНВ

По данным рентгенофазового анализа (рис. 3) фазовый состав интерметаллида в целом не изменился и соответствует табличным значениям, что не должно повлиять на электрохимические характеристики электродов.

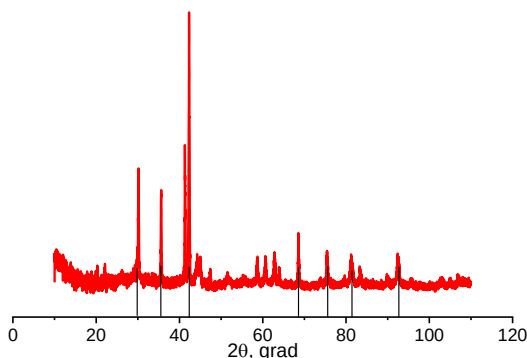


Рис. 3. Дифрактограмма образца ИМС с УНВ

Результаты электрохимических измерений показывают, что наибольшая удельная емкость композитных электродов была достигнута на образцах ИМС с УНВ, синтезированными в течение 1 и 3 минут (320 мАч/г), что выше на 30% по сравнению с чистым ИМС. Наибольшая устойчивость к разряду высокими

токами – у образца с УНВ, синтезированном в течение 7 минут. Удельная емкость электрода составила 98.5% от начальной при увеличении плотности тока разряда от 100 до 1000 мА/г.

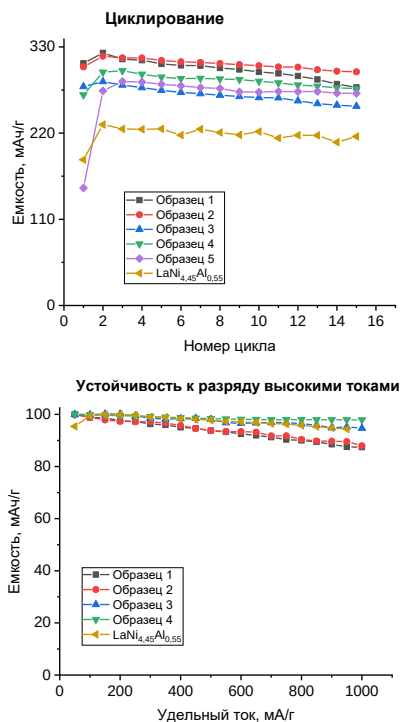


Рис. 3. Циклическая стабильность образцов (А);
устойчивость к разряду высокими токами (Б)

Выводы

С увеличением доли УНВ увеличивается производительность электродов при высоких плотностях тока, а также циклическая стабильность. Следует ожидать, что такие композиты являются перспективными для Ni-МН аккумуляторов.

В докладе приведены результаты работ, выполненных при финансовой поддержке Минобрнауки Российской Федерации (Соглашение № 075-15-2024-654).

1. Володин А.А. Перспективы развития металлгидридных источников тока // Научно-исследовательская деятельность в классическом университете: традиции и инновации: материалы Международного научно-практического фестиваля, Иваново, 19 – 29 апреля 2022 г. – Иваново: Иван. гос. ун-т, 2022. С. 90-97.
2. Арбузов А.А., Володин А.А., Тарасов Б.П. Каталитический синтез и исследование углерод-графеновых структур // ЖФХ. 2020. Т. 94, № 5. С. 760-765.
3. Апресян Л.А. и др. Синтез углеродных нановолокон и нанотрубок в реакторе с активированным водородом // Журнал технической физики. 2006. Т. 76, №. 12. С. 92-97.
4. Елецкий А.В. Углеродные нанотрубки и их эмиссионные свойства // УФН. 2002. Т. 172, № 4. С. 401-438.
5. Володин А. А., Тарасов Б. П. Наноматериалы для никель-металлогидридных аккумуляторов (глава 2, с. 37-59) // Органические и гибридные наноматериалы: получение и перспективы применения: монография / под ред. Разумова В. Ф., Ключева М. В. Иваново: Иван. гос. ун-т, 2017. 516 с.

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ЭКСПОНИРУЮЩЕГО РАСТВОРА КОН НА ПРОВОДИМОСТЬ ПОЛИМЕРНЫХ ГЕЛЕВЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ СОСТАВА PVA-РААК

Коротков И.А.^{1,2}, Лапшин А.Н.²

¹Ивановский государственный университет, г. Иваново, Россия

²ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН,
г. Черноголовка, Московская область, Россия

В качестве электролита щелочных источников тока используются высококонцентрированные растворы гидроксида калия (КОН). Обладая значительными преимуществами, такими как низкая цена и высокий показатель удельной электропроводности $6.2 \cdot 10^{-1}$ См/см (6М, 25 °С) [1], растворы КОН имеют существенные недостатки, основными из которых являются высокая текучесть и химическая активность, что несколько ограни-

чивает его применение на практике. Применение полимерного связующего для растворов гидроксида калия снижают текучесть и химическую активность жидкого электролита. Гелевые электролиты (мембраны) на основе композита полимеров поливиниловый спирт – полиакрилат калия (PVA–ПААК) имеют в своей структуре гидрофильные группы, позволяющие координационно взаимодействовать как с диссоциированными ионами K^+ и OH^- , так и образовывать водородные связи с молекулами воды, что позволяет предполагать способности таких систем к ионному транспорту в составе щелочных источников тока.

Целью работы является установление влияния концентрации раствора гидроксида калия на физико-химические и электрохимические свойства электролита 8PVA–2ПААК.

Полимерные мембраны получали методом полива из раствора, приготовленного последовательным растворением в дистиллированной воде навесок PVA и ПААК в соотношении 8:2 при нагревании до 95 °С. Полученные мембраны высушивали на воздухе в течение 72 часов при температуре 40 °С. Затем мембраны выдерживали в водных растворах КОН с концентрациями 1–9 М с дискретностью 1 М в течение 20 часов. После высушивания толщины мембран варьировались в диапазоне 0.14–0.3 мм, а после выдерживания в растворах щелочи изменялись нелинейно в диапазоне 0.17–0.38 мм. Изменение удельной проводимости, значения которой были получены методом электрохимического импеданса при постоянной температуре (25 °С), также имело нелинейный характер. Образцы электролита, выдержанные в растворах КОН с концентрациями от 1 до 5М, показывали линейное возрастание проводимости от $3.99 \cdot 10^{-2}$ до $1.83 \cdot 10^{-1}$ См/см (рис. 1).

Значения удельной проводимости для образцов, экспонированных в растворах 6–9 М имеют тенденцию к нелинейному снижению, проходя через минимум при концентрации 7М ($1.55 \cdot 10^{-1}$ См/см) и принимая значения от $1.83 \cdot 10^{-1}$ до $1.7 \cdot 10^{-1}$ См/см, что вероятно связано с достижением предела насыщения мембраны растворителем и ионами K^+ и OH^- . Незначительные флуктуации значений удельной проводимости укладываются в пределы допустимых погрешностей методов измерения.

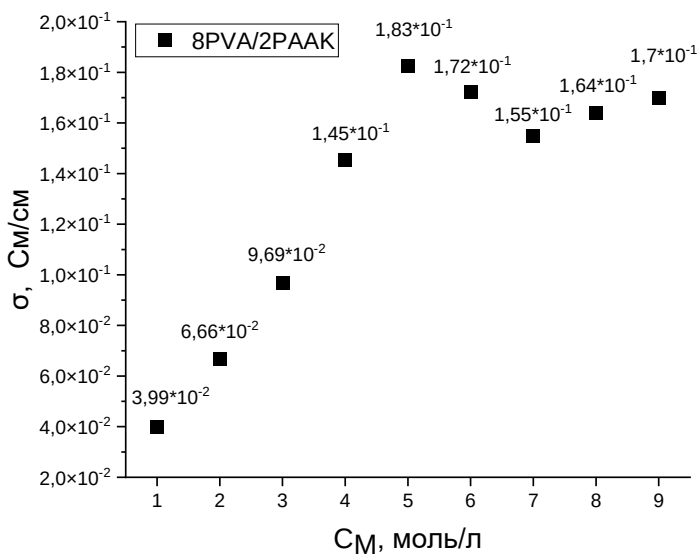


Рис. 1. Зависимость удельной проводимости электролита от концентрации экспонирующего раствора КОН

Для образцов электролитов, насыщенных раствором КОН в концентрациях 1, 5 и 9 М, были измерены значения удельной электропроводности в широком температурном диапазоне от -30 до $+80$ °С (рис. 2). Для образца, выдержанного в растворе 5М КОН, зависимость имела линейный характер в соответствии с уравнением Аррениуса. Для мембраны, выдержанной в 1М КОН, наблюдаются два линейных отрезка в диапазонах температур от -30 до -10 °С и от -10 до 70 °С, точка перегиба при -10 °С связана с замерзанием растворителя в объеме полимерного электролита, перегиб при температуре 70 °С указывает на частичное испарение воды из структуры мембраны. Для полимерного электролита, выдержанного в 9М КОН, в диапазоне температур от -30 до 50 °С, наблюдается линейная зависимость удельной проводимости от температуры, однако при значениях $60-80$ °С, уменьшается значение тангенса угла наклона при сохранении линейности функции, что в свою очередь может быть связано с увеличением степени диссоциации молекул H_2O .

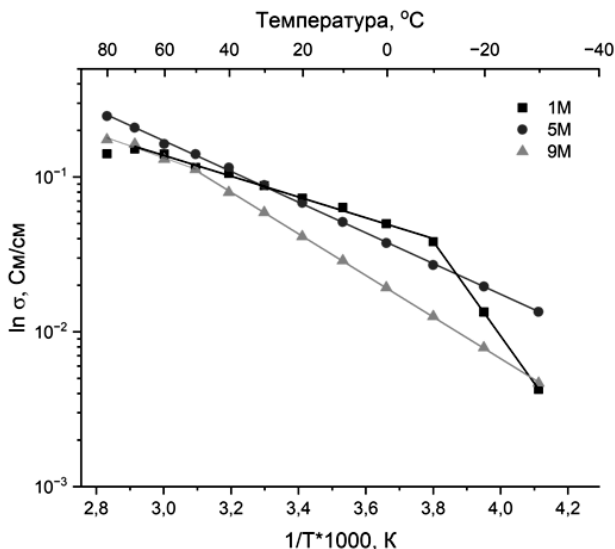


Рис. 2. Зависимости удельной проводимости полимерных электролитов, выдержанных в растворах КОН с концентрациями 1М, 5М и 9М от температуры

Также была измерена энергия активации проводимости этих образцов, которая составила: 0.197 ± 0.001 эВ для 5М образца во всем диапазоне, для 1М от -30 до -10 °C – 0.606 ± 0.003 эВ и от -10 до $+70$ °C – 0.133 ± 0.003 эВ. Для 9М в диапазоне от -30 до $+50$ °C – 0.267 ± 0.001 эВ, для диапазона температур от $+50$ до $+80$ °C – 0.066 ± 0.008 эВ.

Таким образом, значения удельной проводимости и метод получения гелевых полимерных электролитов состава PVA–РААК представляют потенциальный интерес в качестве электролитов для щелочных источников тока.

В докладе приведены результаты работ, выполненных при финансовой поддержке Российского научного фонда (Соглашение № 25-29-00914).

1. Gilliam R.J., Graydon J.W., Kirk D.W., Thorpe S.J. A review of specific conductivities of potassium hydroxide solutions for various concentrations and temperatures // Int. J. Hydrogen Energy. 2007. V. 32. P. 359-364.

КОМПОЗИТНЫЕ КАТОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ Mn-ЗАМЕЩЕННОГО Ni(OH)₂ С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ ДЛЯ Ni-MH ИСТОЧНИКОВ ТОКА

Нестерова А.А.^{1,2}, Якушин И.О.², Володин А.А.²

¹Ивановский государственный университет, г. Иваново, Россия

²ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН,
г. Черноголовка, Московская область, Россия

E-mail: nesterova_aa@icp.ac.ru

Никель-металлогидридные аккумуляторы выделяются относительно высокой емкостью, экологичностью и стабильностью работы. Растущие потребности в портативных источниках тока делают необходимой разработку Ni-MH аккумуляторов нового поколения. Тройные гидроксиды NiMnAl(OH)_n представляют собой перспективный материал для улучшения электродных характеристик никелевых источников тока. Комбинация никеля, марганца [1] и алюминия [2] в структуре гидроксида позволяет улучшить циклическую стабильность и емкость. Углеродные нанотрубки (УНТ) обеспечивают высокие тепло- и электропроводность и улучшают механические свойства композитов, а также способствуют полноте протекания ионной диффузии [3].

Экспериментальная часть

В настоящем исследовании был получен тройной гидроксид NiMnAl(OH)_n с содержанием Al-Mn 10 масс.% в соотношении 1:1. Синтез гидроксида проводили соосаждением из водно-спиртового раствора нитратов соответствующих металлов раствором NH₄HCO₃+NaHCO₃ с последующим резким разбавлением дистиллированной водой для понижения pH с 10 до 8 [4]. Осадок фильтровали и промывали дистиллированной водой и этанолом и высушен при 60 °С в течение 6-ти часов. УНТ (5 масс.%) добавлялись механическим смешением в шаровой мельнице. Полученные образцы были исследованы методами

рентгенофазового анализа, термогравиметрии и ИК-спектроскопии. Электрохимические измерения проводили в трех-электродной ячейке с 9М водным раствором КОН в качестве электролита, $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$ противэлектродом и Hg/HgO электродом сравнения на потенциостате ELINS P-20X8.

Результаты и обсуждение

На дифрактограмме образца при углах 11, 23, 34, 38 и 60° наблюдается чистая фаза $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ (рис. 1). Смещение пиков при 23° в сторону больших углов и 34° в сторону меньших, а также неразвоенный острый пик при 60° вызываются наличием встроенных в решетку гидроксида никеля марганца и алюминия. Диапазон углов от 34° до 40° демонстрирует наличие турбулентного беспорядка, что характерно для формирования тройных гидроксидов. Все эти признаки в совокупности указывают на альфа-структуру гидроксида с различными замещениями в кристаллической решетке [5].

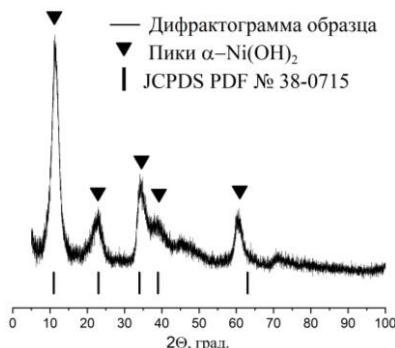


Рис. 1. Дифрактограмма полученного образца $\text{NiAlMn}(\text{OH})_n$:
 10 масс.% Al-Mn, соотношение Al:Mn = 1:1

Результаты ИК-спектроскопии (рис. 2) указывают на модифицированную структуру $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Уширение в диапазоне $3543\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ свидетельствует об отсутствии $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$, а полоса при 675 см^{-1} указывает на наличие $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$. Интенсивная полоса поглощения при 1346 см^{-1} подтверждает наличие межслоевых анионов. При 554 см^{-1} появляются колебания связей M-O ($\text{M} = \text{Al}, \text{Mn}$), но отсутствуют характерные полосы поглощения

для связей М–М. Таким образом, данные ИК-спектроскопии подтверждают результаты РФА.

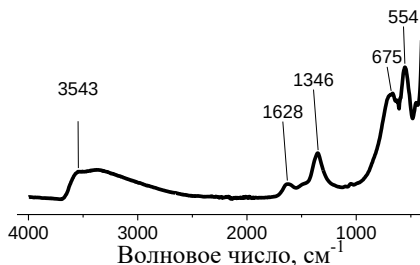


Рис. 2. ИК-спектр тройного гидроксида NiAlMn(OH)_n с 10 масс.% Al-Mn, соотношение Al:Mn = 1:1

Результаты электрохимических измерений показывают, что композитные электроды легко активируются уже ко второму циклу заряда-разряда. После шестого цикла заряда-разряда емкость электродов начинает снижаться (рис. 3, слева). Очевидно это связано с образованием β -формы Ni(OH)_2 , которая имеет значительно меньшую удельную емкость. Максимальное значение емкости композитных электродов составило 230 мАч/г (рис. 3, справа), что на 75% больше по сравнению с композитом α - Ni(OH)_2 -УНТ (130 мАч/г), полученным в тех же условиях.

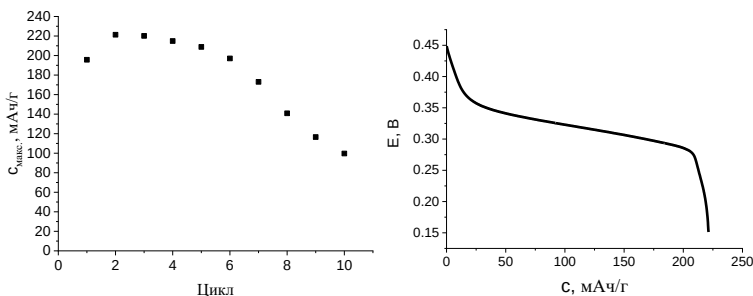


Рис. 3. Удельная емкость композитного электрода NiAlMn(OH)_n -УНТ в процессе активации при 50 мА/г (слева); максимальная разрядная кривая композитного электрода (справа)

Закключение

Таким образом, $\text{NiAlMn}(\text{OH})_n$ –УНТ композит демонстрирует высокую электрохимическую активность, что указывает на перспективность материала для применения в Ni-MH аккумуляторах. Подбор соотношения Al:Mn может позволить стабилизировать α -форму гидроксида.

В докладе приведены результаты работ, выполненных в рамках Государственного задания (Гос. рег. № 124013000692-4).

1. Xu G.R., Xie C.P., Wen Y., Tang A.P., Song H.S. $\text{Mn}(\text{OH})_2$ electrodeposited on secondary porous Ni nano-architecture foam as high-performance electrode for supercapacitors // *Ionics*. 2018. V. 25. No. 7. P. 3287-3298.

2. Hengbin Z., Liu H., Cao X., Li S.S., Sun C. Preparation and properties of the aluminum-substituted α - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ // *Materials Chemistry and Physics*. 2003. V. 79. P. 37-42.

3. Shi F., Li L., Wang X.L., Gu C.D., Tu J.P. Metal oxide/hydroxide-based materials for supercapacitors // *RSC Adv*. 2014. V. 4. No. 79. P. 41910-41920.

4. Goyal M., Dahiya P., Kumar S., Rahul, Mandal T.K. Different metal precursor based rapid synthesis of α - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ -type Ni-Co-Mn layered double hydroxides and its use as electrodes for high performance energy storage devices // *J. Energy Storage*. 2023. V. 72. Art. ID 108622.

5. Shangguan E., Li J., Guo D., Guo L., Nie M., Chang Z., Wang H. A comparative study of structural and electrochemical properties of high-density aluminum substituted α -nickel hydroxide containing different interlayer anions // *J. Power Sources*. 2015. V. 282. P. 158-168.

РОЛЬ ХИМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ КОМПОЗИТОВ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ @Fe-MOF В МЕХАНИЗМЕ РАЗЛОЖЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ

**Сидоров В.Л., Баймуратова Р.К., Боженко К.В.,
Джардималиева Г.И.**

ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН, г. Черноголовка, Московская область, Россия

Сточные воды многих промышленных предприятий в своем составе часто содержат остаточные концентрации пестицидов, фармацевтических препаратов, нефтепродуктов и прочих органических загрязнителей. Попадая в открытые водоемы, органические загрязнители создают серьезную угрозу для экосистемы и человека. Одним из перспективных способов удаления органических загрязнителей считается их разложение до CO_2 и H_2O в присутствии активных форм кислорода, генерируемых с использованием технологий интенсивного окисления. К числу таких технологий относится процесс Фентона, главным недостатком которого является низкая скорость обратной Фентон-подобной реакции. Чтобы устранить данный недостаток предлагается использовать фотокатализаторы, в которых за счёт разделения зарядов под действием кванта света будут протекать две быстрых параллельных реакции восстановления железа и разложения перекиси с образованием гидропероксил радикала. Перспективными фотокатализаторами вследствие своей высокой пористости и относительно малой ширины запрещённой зоны являются металл-органические каркасы (MOF) состоящие из ионов или кластеров металлов, соединённых органическими мостиковыми лигандами [1]. Кроме того, создание композитов MOF с магнитными частицами позволяет удалять фотокатализатор из раствора посредством магнитной сепарации.

Наконец важным является изучение химической стабильности фотокаталитических систем, поскольку это позволит пра-

вильно понять механизм их работы и предсказывать их эффективность в реальных условиях эксплуатации.

В связи с этим было проведено исследование стабильности при различной кислотности среды синтезированных, охарактеризованных (элементный анализ, ИК, РФА, ТГА, СЭМ, вибрационная магнитометрия, термогравиметрический анализ, низкотемпературная сорбция азота) и испытанных в качестве фотокатализаторов для разложения модельного красителя «конго красный» пористых магнитоуправляемых композитов, содержащих в структуре железооксидные магнитные частицы ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) и металл-органические каркасы MIL-88b(Fe) и $\text{NH}_2\text{-MIL-88b(Fe)}$, состоящие из оксоцентрированных кластеров железа, соединенных терефталатами и аминотерефталатами, соответственно. Химическая стабильность композитов определялась по высвобождению ионов двухвалентного и трехвалентного железа с использованием сульфосалициловой кислоты и УФ-спектрофотометрии ($C_{\text{Fe}}/C_{\text{Fe,max}}$ – концентрация ионов железа нормированная относительно максимального значения при полном разложении Fe-MOF). Отмечено, что в сильнощелочной (0.1M KOH, pH=12) и сильнокислой (0.1M HCl, pH=1.5) средах происходило практически полное разрушение Fe-MOF (рис. 1(a)). При создании условий слабокислой среды в присутствии CH_3COOH высвобождение железа значительно снижалось. Однако при добавлении перекиси водорода (H_2O_2) и/или ультрафиолетового излучения (UV) происходило частичное разложение металл-органических каркасов в композитах $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{MIL-88b(Fe)}$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@ \text{NH}_2\text{-MIL-88b(Fe)}$ и в раствор высвобождались ионы двухвалентного и трехвалентного железа (рис. 1(б)). При этом для композита $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{MIL-88b(Fe)}$ сочетание H_2O_2 и UV позволяло увеличить концентрацию двухвалентного железа в растворе, тогда как для $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@ \text{NH}_2\text{-MIL-88b(Fe)}$ наблюдались одинаковые концентрации высвобожденных ионов двухвалентного и трехвалентного железа вне зависимости от отдельного или совместного использования H_2O_2 и UV. Предполагается, что образование активных форм кислорода для разложения органических загрязнителей протекает как гетерогенно на активных центрах Fe-MOF,

так и гомогенно за счет присутствия в растворе высвобожденных ионов двухвалентного железа.

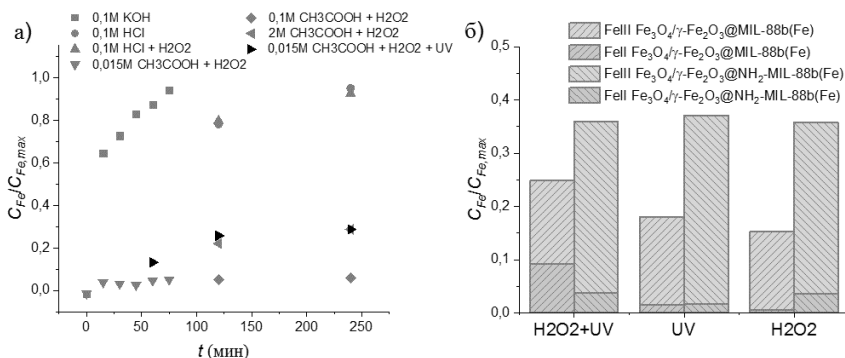


Рис. 1. а) – Кинетика высвобождения железа в щелочной и кислых средах для $Fe_3O_4/\gamma-Fe_2O_3@MIL-88b(Fe)$, б) – нормированные концентрации $C_{Fe^{2+}}/C_{Fe,max}$ высвобожденного общего и двухвалентного железа через 2 часа в присутствии H_2O_2 и/или UV для $Fe_3O_4/\gamma-Fe_2O_3@MIL-88b(Fe)$ и $Fe_3O_4/\gamma-Fe_2O_3@NH_2-MIL-88b(Fe)$

Оценка химической стабильности композитов также проводилась путем расчета тепловых эффектов $\Delta_f H^\circ_{298}$ и энергий Гиббса $\Delta_f G^\circ_{298}$ реакций взаимодействия оксокластеров $[Fe_3O(A)_6(H_2O)_3]^+$ и $[Fe_3O(A)_6(H_2O)_3]^0$ ($A = CH_3COO$, C_6H_5COO и $NH_2C_6H_4COO$) с H_2O , O_2 , CH_3COOH и H_2O_2 . Было показано, что термодинамически выгодными процессами являлись окисление $[Fe_3O(A)_6(H_2O)_3]^0$ до $[Fe_3O(A)_6(H_2O)_3]^+$ в присутствии O_2 и H_2O_2 , а также восстановление $[Fe_3O(A)_6(H_2O)_3]^+$ до $[Fe_3O(A)_6(H_2O)_3]^0$ под действием H_2O_2 . Далее, с использованием справочных данных были определены стандартные энтальпии образования $\Delta_f H^\circ_{298}$ и энергии Гиббса образования $\Delta_f G^\circ_{298}$ для $[Fe_3O(A)_6(H_2O)_3]^0$ до $[Fe_3O(A)_6(H_2O)_3]^+$. Полученные $\Delta_f G^\circ_{298}$ позволили провести оценку возможности протекания реакции Фентона и Фентон-подобной реакции на поверхности Fe-MOF в сравнении с аналогичными реакциями в растворе. Для Fe-MOF было показано смещение равновесия в реакции Фентона, что может быть использовано для обеспечения более полного

превращения H_2O_2 до наиболее активных гидроксил-радикалов $\text{OH}\cdot$. Более того, была также показана невозможность гетерогенного протекания Фентон-подобной реакции на поверхности Fe-MOF, в сравнении с аналогичной реакцией в растворе. В связи с этим, предотвращается образование менее активных пероксид-радикалов $\text{HO}_2\cdot$, а, следовательно, и их взаимодействие с H_2O_2 и дополнительное образование $\text{OH}\cdot$ вблизи железных центров. Таким образом, исключается возникновение конкурирующего с реакцией Фентона избыточного расхода H_2O_2 непосредственно перед железными центрами, а также создание дополнительной локализованной концентрации $\text{OH}\cdot$, ускоряющей разложение Fe-MOF вместо органических загрязнителей. Тем не менее, вместо Фентон-подобной реакции для Fe-MOF предполагается существование фотокаталитического процесса, в ходе которого при захвате кванта света происходит образование фотогенерированных носителей заряда, эффективное разделение которых достигается за счет быстрого переноса электрона в реакцию восстановления железа, а дырки – на открытые карбоксилатные группы поверхностных мостиковых лигандов, которые впоследствии взаимодействуют с H_2O_2 по аналогии с гидроксильными группами на поверхности TiO_2 .

Работа выполнена по теме государственных заданий № гос. Регистрации № 124013000757-0 и 124013000722-8.

1. Mori R. CO_2 photocatalytic reduction with robust and stable metal–organic framework: a review. // Mater. Renew. Sustain. Energy. 2024. V. 13. P. 109-132.

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ОТВЕРЖДЕНИЯ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ В ПРИСУТСТВИИ НАНОЧАСТИЦ ДИОКСИДА ТИТАНА (IV)

**Букичев Ю.С., Тарасов А.Е., Богданова Л.М.,
Джардималиева Г.И.**

ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН,
г. Черноголовка, Московская область, Россия

Эпоксидные полимеры (ЭП) широко применяются в промышленности благодаря их высокой адгезии, механической прочности и химической стойкости. Однако для улучшения их эксплуатационных характеристик, таких как термостойкость и механическая прочность, в состав часто вводят неорганические наночастицы. Такие добавки способны модифицировать структуру полимерной матрицы, что приводит к изменению физико-химических свойств композита в целом.

С этой точки зрения особый интерес представляют наночастицы диоксида титана (TiO_2), которые обладают фотокаталитической активностью, высокой химической и термической стойкостью. Введение наноразмерных частиц в эпоксидную матрицу может не только улучшить свойства получаемого нанокompозита, но и оказать влияние на важные технологические характеристики, например на кинетику отверждения эпоксидного олигомера (ЭО). Знание кинетических закономерностей отверждения позволяет устанавливать наиболее эффективные технологические режимы процесса получения нанокompозитов, поэтому целью данной работы стало изучение процесса отверждения эпоксидного олигомера в присутствии наноразмерных частиц. Для установления влияния наночастиц проведены реологические и калориметрические исследования процесса отверждения ЭО в зависимости от размера и содержания наночастиц TiO_2 .

В качестве отверждаемого олигомера использовалась эпоксидная смола ЭД-20 (диглицидиловый эфир бисфенола А), которую отверждали 4,4'-диаминодифенилметаном (ДДМ) – ароматическим аминным отвердителем, обеспечивающим высокую прочность и термостойкость полимера в результате образования трёхмерной сетчатой структуры с высокой степенью сшивки. Соотношение смолы и отвердителя составляло 1:1 по стехиометрии эпоксидных и аминогрупп. В качестве наполнителя в олигомер вводили наночастицы TiO_2 со средними размерами $d_{\text{ср}} = 5, 10, 46$ и 100 нм (далее по тексту $\text{TiO}_2(5)$, $\text{TiO}_2(10)$, $\text{TiO}_2(46)$ и $\text{TiO}_2(100)$ соответственно) с их содержанием в олигомере 0.27; 0.8 и 1.38 об. %. Кинетику отверждения ЭО и смесей с добавлением TiO_2 ($\text{TiO}_2/\text{ЭП}$) определяли посредством реологических исследований на реометре MCR 702 Twin Drive производства Anton Paar GmbH (Грац, Австрия) с блоком измерения плоскость-плоскость ($d = 25$ мм) при постоянной температуре 90°C , а также калориметрических измерений в изотермическом режиме при 90 и 170°C на дифференциальном сканирующем калориметре DSC822e/200 компании Mettler-Toledo GmbH (Ненкон, Швейцария).

Проведенные реологические и калориметрические исследования позволили детально изучить влияние размера и концентрации наночастиц TiO_2 на кинетику отверждения ЭО. Полученные результаты демонстрируют значительное ускорение процесса отверждения при введении наночастиц, причем этот эффект существенно зависит от их дисперсности. Полученные результаты свидетельствуют о том, что добавление наночастиц TiO_2 приводит к заметному увеличению скорости отверждения эпоксидной матрицы. В зависимости от размера частиц наблюдалось ускорение процесса отверждения на 8%, 14%, 33% и 51% при использовании $\text{TiO}_2(100)$, $\text{TiO}_2(46)$, $\text{TiO}_2(10)$ и $\text{TiO}_2(5)$, соответственно. Аналогичная тенденция наблюдалась (рис.) при анализе точки кроссовера (момента гелеобразования, определяемого по пересечению модулей сохранения E' и потерь E''), которая смещалась на 9%, 15%, 30% и 41% соответственно. Это свидетельствует о том, что наночастицы не только влияют на реологические свойства системы в процессе отверждения, но и

ускоряют формирование полимерной сетки, вероятно, принимая участие в сшивке матрицы.

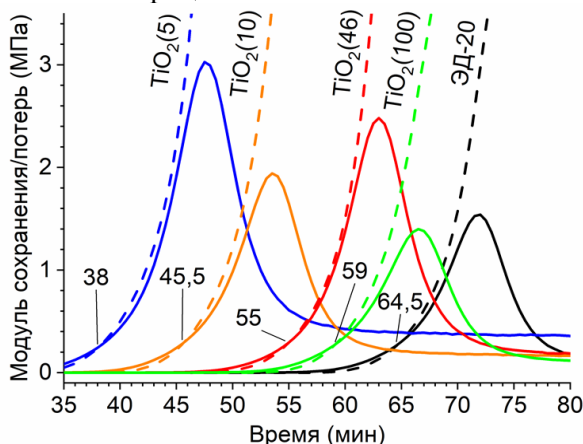


Рис. Кривые модулей сохранения (пунктирные) и потерь (сплошные) при реологических исследованиях кинетики отверждения ЭО при содержании TiO_2 1.38 об. % разного размера (цифрами отмечено время достижения точки кроссовера)

Наиболее выраженное воздействие наночастиц проявилось при анализе степени превращения эпоксидных групп. При 90°C (отверждение ниже температуры стеклования — T_g) наблюдалось увеличение степени превращения на 12%, 28% и 65% для $\text{TiO}_2(46)$, $\text{TiO}_2(10)$ и $\text{TiO}_2(5)$ соответственно, и уменьшение на 15% для $\text{TiO}_2(100)$. При 170°C (выше T_g) увеличение степени превращения было не так значительно: на 0.7%, 3.4% и 8.9% для $\text{TiO}_2(46)$, $\text{TiO}_2(10)$ и $\text{TiO}_2(5)$ и снижение на 6.7% для $\text{TiO}_2(100)$.

Ускорение отверждения в присутствии наночастиц TiO_2 можно объяснить их участием в процессе сшивки за счет поверхностных гидроксильных (ОН) групп, которые могут взаимодействовать с эпоксидными группами матрицы и аминогруппами отвердителя. Наибольшую эффективность продемонстрировали наночастицы $\text{TiO}_2(10)$ и $\text{TiO}_2(5)$, что связано с их малым размером и высокой удельной поверхностью, что способствует более активному вовлечению их в реакции полимеризации. В то

же время, использование крупных $\text{TiO}_2(100)$ привело к снижению степени превращения, вероятно, в результате барьерного эффекта – их размер препятствует взаимодействию реакционно-способных групп компонентов матрицы, что снижает количество образующихся связей в полимерной сетке.

Таким образом, введение наночастиц TiO_2 позволяет не только управлять скоростью отверждения эпоксидных смол, но и влиять на конечную структуру матрицы. Оптимальными с точки зрения кинетики и степени сшивки являются частицы размером 5–10 нм, тогда как более крупные частицы могут оказывать негативное влияние на процесс полимеризации. Полученные результаты важны для разработки композиционных материалов с заданными свойствами, где требуется контроль как технологических параметров отверждения, так и эксплуатационных характеристик материала.

Работа выполнена по теме государственного задания (№ 124013000722-8, 124013000757-0 и 124020800013-7) с использованием оборудования аналитического центра коллективного пользования ФИЦ ПХФ и МХ РАН.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	3
Тарасов Б.П. Водородные технологии и водородное материаловедение ...	6
Лотоцкий М.В. Современное состояние металлгидридных энерготехнологий в мире	12
Клямкин С.Н. Гидридообразующие высокоэнтропийные сплавы для водородной энергетики	16
David's M.W., Lototsky M., Pasupathi S. South African hydrogen program and metal hydride related activities at HySA Systems Centre of Competence	18
Лысков Н.В. Катодные материалы для твердооксидных топливных элементов	21
Блинов Д.В. Процессы тепломассообмена в металлгидридных устройствах хранения и очистки водорода	24
Шмыглева Л.В., Лочина А.А., Шиховцева А.В., Евщик Е.Ю., Каюмов Р.Р., Левченко А.В. Металл-ионные аккумуляторы: место в современном мире и пути дальнейшего развития	29
Фурсиков П.В. Водород-сорбирующие нанокompозиты и водородостойкие сплавы: экспериментальные исследования и квантово-химические расчеты	31
Володин А.А. Электрохимические приложения металлгидридов	35
Арбузов А.А. Композитные металлгидрид-графеновые водород-аккумулирующие материалы	39

Каюмов Р.Р., Лочина А.А., Шмыглева Л.В.	
Полиэлектролиты для металл-ионных аккумуляторов: типы, особенности и перспективы развития	43
Лапшин А.Н., Володин А.А.	
Гелевые анион-проводящие полимерные электролиты для никель-металлогидридных источников тока	46
Баймуратова Р.К., Джардималиева Г.И.	
Металл-органические каркасные структуры: история развития, современное состояние и перспективы применения	49
Магдалинова Н.А.	
Платино- и палладийсодержащие углеродные наноматериалы в каталитическом гидрировании органических соединений	53
Можжухин С.А.	
Формирование и исследование водород-аккумулирующих свойств композитов Mg с Ni/ГПМ	56
Бездудный А.В., Блинов Д.В., Дуников Д.О.	
Термохимическая система аккумулирования энергии на базе металлогидридной технологии	61
Свеженцева А.Ю., Казаков А.Н., Блинов Д.В.	
Разработка и исследование электрохимических характеристик сплавов AB ₅ типа	65
Ахременков Б.В.	
Выбор материала для металлогидридного выделения водорода из продуктов плазмохимического разложения метана	69
Шамов И.Д.	
Влияние металл-углеродных добавок на водородсорбционные свойства сплавов TiFe	73
Шмалый С.В., Володин А.А.	
Изучение электрохимических характеристик интерметаллических соединений La(Ni,Al) ₅ , полученных методом электродуговой и индукционной плавки	77

Якушин И.О., Нестерова А.Н., Володин А.А. Композитные катодные материалы на основе тройного гидроксида Ni-Al-Co с углеродными нанотрубками для щелочных источников тока	80
Горячева Е.А., Володин А.А. Модификация поверхности $\text{La}(\text{NiAl})_5$ интерметаллидов углеродными нановолокнами	84
Коротков И.А., Лапшин А.Н. Влияние концентрации экспонирующего раствора КОН на проводимость полимерных гелевых электролитов состава PVA-РААК	88
Нестерова А.А., Якушин И.О., Володин А.А. Композитные катодные материалы на основе Мп-замещенного $\text{Ni}(\text{OH})_2$ с углеродными нанотрубками для Ni-MH источников тока	92
Сидоров В.Л., Баймуратова Р.К., Боженко К.В., Джардималиева Г.И. Роль химической стабильности композитов $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@ \text{Fe-MOF}$ в механизме разложения органических загрязнителей	96
Букичев Ю.С., Тарасов А.Е., Богданова Л.М., Джардималиева Г.И. Изучение процесса отверждения эпоксидной смолы в присутствии наночастиц диоксида титана(IV)	100

Сетевое издание

**ВОДОРОДНЫЕ И МЕТАЛЛОГИДРИДНЫЕ
ЭНЕРГОТЕХНОЛОГИИ**

**Четвертая молодежная школа
для студентов, аспирантов и молодых ученых**

Россия, Иваново, 16–20 июня 2025 г.

[12+]

Директор издательства *Л.В. Михеева*
Технический редактор *И.С. Сибирева*

Выпускается в авторской редакции

Дата размещения на сайте 20.06.2025.
Уч.-изд. л. 4,5. Объем 4,2 Мб.

Издательство «Ивановский государственный университет»

✉ 153025 Ивановская обл., г. Иваново, ул. Ермака, 39
☎ (4932) 93-43-41. E-mail: publisher@ivanovo.ac.ru