

IV Всероссийская научно-практическая конференция  
«Водород. Технологии. Будущее»

# СБОРНИК ТЕЗИСОВ ДОКЛАДОВ



5–6 октября 2023 г. / Новосибирск

Федеральный исследовательский центр  
«Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»  
Консорциум водородных технологий  
Центр компетенций НТИ «Водород как основа низкоуглеродной экономики»

**IV Всероссийская научно-практическая  
конференция  
«Водород. Технологии. Будущее»**

5 - 6 октября 2023 г.  
г. Новосибирск

**СБОРНИК ТЕЗИСОВ ДОКЛАДОВ**

Новосибирск – 2023

УДК 546.11+661.96  
ББК 24.121  
В62

**В62 «Водород. Технологии. Будущее»**

**IV Всероссийская научно-практическая конференция**

Сборник тезисов докладов (5 – 6 октября, 2023 г., Новосибирск, Россия)

[Электронный ресурс] / Под общей редакцией: академика РАН В.И. Бухтиярова,  
д.х.н. П.В. Снытникова, к.х.н. Потемкина Д.И.

– Новосибирск : Институт катализа СО РАН, 2023.

– ISBN 978-5-906376-52-7

– URL: <http://conf.nsc.ru/h2eco/ru>

В надзаг.:

Консорциум водородных технологий  
Институт катализа СО РАН

Сборник включает тезисы пленарных лекций и устных докладов.

Основные темы научной программы симпозиума:

I. Получение водорода

II. Использование водорода

III. Транспортировка и хранение водорода

УДК 546.11+661.96  
ББК 24.121

ISBN 978-5-906376-52-7

© Институт катализа СО РАН, 2023

## ОРГАНИЗАТОРЫ



ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА  
ИМ. Г.К. БОРЕСКОВА



ЦЕНТР КОМПЕТЕНЦИЙ НТИ  
«ВОДОРОД КАК ОСНОВА  
НИЗКОУГЛЕРОДНОЙ ЭКОНОМИКИ»

## УЧАСТНИКИ КОНСОРЦИУМА

### Университеты и научные организации



СПбГУТ)))

### Промышленные организации



При поддержке Министерства промышленности и торговли  
Российской Федерации



## ОРГКОМИТЕТ

### ПРЕДСЕДАТЕЛИ

**д.х.н. Павел Валерьевич Снытников**, заведующий отделом гетерогенного катализа, руководитель Центра НТИ "Водород как основа низкоуглеродной экономики" Института катализа СО РАН, Новосибирск

**д.ф.-м.н. Леонид Григорьевич Сухих**, сопредседатель Координационного совета Консорциума Водородных технологий, исполняющий обязанности ректора ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», Томск

### ЧЛЕНЫ ОРГКОМИТЕТА

#### академик РАН

**Валерий Иванович Бухтияров**, директор Института катализа СО РАН, Новосибирск

#### д.х.н., профессор РАН

**Денис Владимирович Козлов**, заведующий отделом нетрадиционных каталитических процессов, заместитель руководителя Центра НТИ "Водород как основа низкоуглеродной экономики" Института катализа СО РАН, Новосибирск

#### д.х.н., профессор РАН

**Екатерина Александровна Козлова**, ведущий научный сотрудник отдела гетерогенного катализа, заместитель руководителя по образовательному направлению Центра НТИ "Водород как основа низкоуглеродной экономики" Института катализа СО РАН, Новосибирск

**к.т.н. Виктор Николаевич Кудияров**, доцент отделения экспериментальной физики ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», Томск

**д.т.н. Андрей Маркович Лидер**, руководитель отделения экспериментальной физики ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», Томск

**к.т.н. Евгений Владимирович Попок**, руководитель стратегической ставки группы стратегических инициатив ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», Томск

**к.х.н. Дмитрий Игоревич Потемкин**, старший научный сотрудник отдела гетерогенного катализа, заместитель руководителя Центра НТИ "Водород как основа низкоуглеродной экономики", руководитель проекта «Водородная заправка» Института катализа СО РАН, Новосибирск

**к.т.н. Максим Сергеевич Сыртанов**, доцент отделения экспериментальной физики ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», Томск

**д.х.н. Вадим Анатольевич Яковлев**, руководитель Инжинирингового центра, заместитель руководителя Центра НТИ "Водород как основа низкоуглеродной экономики", руководитель проекта «Крупнотоннажный водород для низкоуглеродной экономики» Института катализа СО РАН, Новосибирск

### СЕКРЕТАРИАТ

**Марина Сергеевна Суворова**, Институт катализа СО РАН, Новосибирск

**Светлана Сергеевна Логунова**, Институт катализа СО РАН, Новосибирск

**Дарья Юрьевна Алмаева**, Институт катализа СО РАН, Новосибирск

# **ПЛЕНАРНЫЕ ЛЕКЦИИ**

**ПЛ-1 ÷ ПЛ-6**



## ПЛ-1

### Материалы для водородной безопасности на атомных электростанциях

Альмяшева О.В.

*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»  
им. В.И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург, Россия*

*almjasheva@mail.ru*

Одним из важных элементов общей безопасности атомных электростанций с водородными энергетическими реакторами является обеспечение водородной безопасности. В докладе представлена информация, полученная на основании анализа работ, связанных с исследованием возможностей повышением такой безопасности. Проанализированы подходы к решению проблем водородной взрывобезопасности на атомных электростанциях в целом, и проблемы обеспечения безопасной работы установок так называемой пассивной безопасности - пассивных каталитических рекомбинаторов водорода, в частности. Сформулированы основные задачи как фундаментального, так и прикладного характера, решение которых позволит говорить об эффективном повышении уровня водородной безопасности на АЭС с ВВЭР.

В связи с тем, что системы пассивной безопасности - пассивные каталитические рекомбинаторы водорода - по большей части будут востребованы в условиях тяжелой запроектной аварии, крайне важным является обеспечение их эффективной, стабильной и безотказной работы. Для этого требуется решение и научных и технологических проблем, связанных как с конструкционными особенностями рекомбинаторов, так и с материалами, призванными обеспечить протекание непосредственно реакции каталитического окисления водорода.

Рассмотрены конструкции и материалы, используемые в современных устройствах пассивной безопасности на АЭС. Проанализированы их достоинства и недостатки. Предложены перспективные варианты развития исследований в области создания как новых функциональных материалов, так и конструкций для обеспечения водородной взрывобезопасности АЭС.

Автор выражает искреннюю благодарность В.В. Гусарову и научной группе физико-химического конструирования материалов за идеи и постоянную поддержку во всех начинаниях.

А также коллективу отдела исследований тяжелых аварий АЭС ФГУП «НИТИ им. А.П. Александрова» за предоставленный материал и помощь в подготовке сообщения.

#### **Литература:**

[1] Кириллов И.А. // Ядерная и радиационная безопасность. 2017. №2 (84). С. 1-12.

[2] Payot F. et al. // Nuclear Engineering and Design. 2012. 248. P. 178– 196.

[3] Василенко В.А., Мигров Ю.А., Засуха В.К. и др. // Атомная энергия. 2013. Т. 115. Вып. 4. С. 192-196.



## ПЛ-2

# Фотокатализ на полупроводниках для получения водорода и валоризации растительной биомассы

Козлова Е.А.

*Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия*

*kozlova@catalysis.ru*

Тенденция к сокращению легкодоступных запасов высококачественного ископаемого углеродсодержащего сырья определяет острую необходимость освоения доступных альтернативных и, прежде всего, возобновляемых источников энергии. При этом одним из наиболее перспективных направлений развития энергетики будущего может стать развитие солнечной энергетики. Особо привлекательным в этой области считается процесс фотокаталитического получения водорода под действием видимого света, поскольку в данном случае осуществляется трансформация солнечной энергии в энергию химических связей. Уникальные свойства водорода позволяют считать его универсальным и наиболее экологически чистым химическим энергоносителем, пригодным для использования практически в любых типах тепловых двигателей и многих иных видах электрогенерирующих устройств. С этой точки зрения разработка новых эффективных технологий получения водорода является актуальным для решения, по крайней мере, локальных задач водородной энергетики [1].

Для протекания реакции фотокаталитического выделения водорода необходимо добавление в раствор доноров электронов, которые окисляются фотогенерированными дырками, тем самым увеличивая эффективность протекания целевого процесса. С практической точки зрения интересным считается использование более доступных доноров электронов, например, полисахаридов из растительной биомассы, основным структурным мономером которых является глюкоза. При использовании биомассы в качестве доноров электронов возможно получение водорода только с использованием возобновляемых источников энергии: воды, солнечного излучения и биомассы. Показано [2], что, в случае использования крахмала фотокаталитическое выделение водорода сопровождается гидролизом крахмала и образованием ценных органических соединений. Впервые предложен механизм фотокаталитического риформинга крахмала, сопровождающийся выделением  $H_2$ . Продемонстрирована возможность одностадийного гидролиза крахмала в условиях проведения фотокаталитической реакции при комнатной температуре и атмосферном давлении, что делает данный процесс привлекательным с практической точки зрения.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект № 21-13-00314.

### **Литература:**

[1] Козлова Е.А., Пармон В.Н. // Успехи химии. 2017. Т.86. №9. С.870-906.

[2] Kurenkova A.Y., Medvedeva T.B., Gromov N.V., Bukhtiyarov A.V., Gerasimov E.Y., Cherepanova S.V., Kozlova E.A. // Catalysis. 2021. V.11. N7. 870:1-15.

### ПЛ-3

## Чёрный фосфор и его производные для каталитического и энергетического применения

Яхваров Д.Г.<sup>1,2</sup>

*1 – Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казанский федеральный университет, Казань, Россия*

*2 – Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук», Казань, Россия  
yakhvar@iopc.ru*

На современном этапе развития химической науки особое внимание заслуживают исследования, связанные с разработкой и созданием новых материалов, обладающих каталитической активностью в процессах получения высокоэнергетических соединений и реакциях перевода экологически небезопасных соединений в практически полезные производные. Одним из таких материалов является чёрный фосфор (ЧФ), состоящий из полимерных 2D слоёв атомов фосфора, связанных между собой Ван-дер-Ваальсовыми взаимодействиями. Монослой черного фосфора (фосфорен) или малослойный черный фосфор (МЧФ) представляют собой некоторый аналог графена. Фосфорен и МЧФ были впервые экспериментально получены в 2014 году [1,2], и с тех пор направление физики и химии двумерных материалов на основе ЧФ переживает своё бурное развитие благодаря уникальным физическим и физико-химическим свойствам данного материала, обусловленных необычной складчатой и анизотропной структурой фосфорена [3-5].

В настоящей лекции будут рассмотрены методы синтеза и способы химической и электрохимической модификации малослойного чёрного фосфора, а также каталитические процессы генерирования молекулярного водорода путем электро- и фотоэлектрохимического расщепления воды, восстановления и функционализации малых молекул, таких как CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, протекающие с участием новых материалов, полученных на основе ЧФ и МЧФ.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке Программы стратегического академического лидерства Казанского федерального университета «ПРИОРИТЕТ-2030» и гранта Российского научного фонда (проект № 23-13-00427).

#### **Литература:**

- [1] Xia F., Wang H., Jia Y. // Nature Communications. 2014. V.5. N. 4458.
- [2] Liu H., Neal A.T., Zhu Z., Luo Z., Xu X., Tománek D., Ye P.D. // ACS Nano. 2014. V.8. P. 4033-4041.
- [3] Kuchkaev A.M., Lavate S., Kuchkaev A.M., Sukhov A.V., Srivastava R., Yakhvarov D.G. // Energy Technology. 2021. N. 2100581.
- [4] Kuchkaev A.M., Kuchkaev A.M., Sukhov A.V., Saporina S.V., Gnezdilov O.I., Klimovitskii A.E., Ziganshina S.A., Nizameev I.R., Asanov I.P., Brylev K.A., Sinyashin O.G., Yakhvarov D.G. // Int. J. Mol. Sci. 2023. V. 24. N. 3095.
- [5] Kuchkaev A.M., Kuchkaev A.M., Sukhov A.V., Saporina S.V., Gnezdilov O.I., Klimovitskii A.E., Ziganshina S.A., Nizameev I.R., Vakhitov I.R., Dobrynin A.B., Stoikov D.I., Evtugyn G.A., Sinyashin O.G., Kang X., Yakhvarov D.G. // Nanomaterials. 2023. V. 13. N. 826.

## ПЛ-4

### Производство, транспортировка и использование жидкого водорода

Кротов А.С., Устюгова Т.Г., Крикунова М.П., Самохвалов Я.В., Полянский Н.Н.  
МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия  
krotov@bmstu.ru

Жидкий водород (температура при атмосферном давлении составляет 20,1 К) имеет уникальные свойства: обладает самой высокой среди распространенных жидких топлив удельной массовой плотностью энергии, с учетом тары, в которой он содержится. В то же время, объемная плотность энергии жидкого водорода относительно низкая. Такие свойства жидкого водорода обуславливают области его применения: крупнотоннажная транспортировка, использование в качестве топлива на крупном транспорте и в авиации.

Энергозатраты на сжижение водорода составляют до 30% от энергии, которую можно получить от его использования. В настоящее время лучшие из действующих установок ожижения водорода обеспечивают энергозатраты на уровне 13 кВт·ч/кг, в то время как в разрабатываемых перспективных установка планируется снижение данного показателя до 7 кВт·ч/кг, при теоретическом минимуме, составляющем 4 кВт·ч/кг [1].

Главной особенностью ожижения водорода по сравнению с ожижением других газов является необходимость в проведении орто-пара конверсии продукционного потока водорода для долгосрочного хранения сжиженного продукта. Данный процесс связан с индивидуальными квантовыми особенностями водорода и вносит существенный вклад в работу ожижителей. Направление спинов двух протонов молекулы водорода может либо совпадать, либо быть противоположно друг другу. Это приводит к возникновению двух спиновых изомеров водорода: параводорода (p-H<sub>2</sub>) с противоположным спином и ортоводорода (o-H<sub>2</sub>) с выровненным спином. Равновесная концентрация орто и пара водорода зависит только от температуры. Переход водорода из орто в пара форму сопровождается выделением значительного количества теплоты, которую необходимо отводить в процессе сжижения, на что тратится около 30% энергии в установках ожижения водорода.

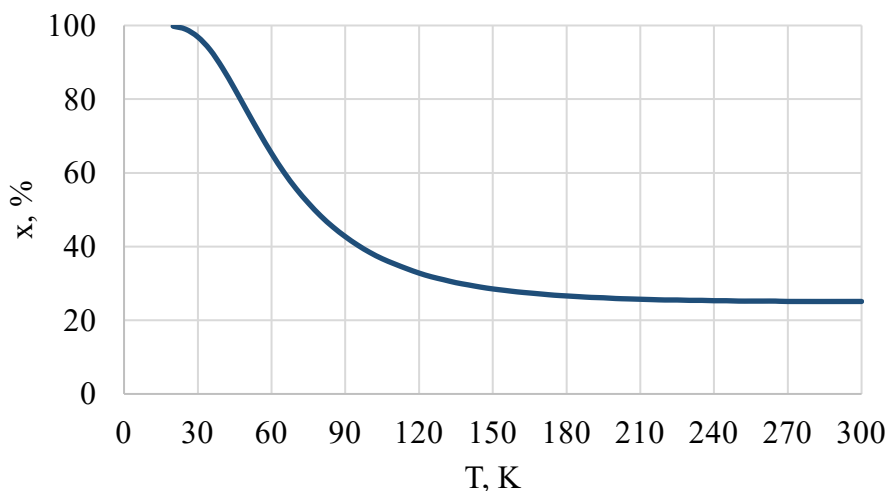


Рис. 1. Зависимость равновесной мольной доли параводорода (x) от температуры (T)

## ПЛ-4

Отвод теплоты орто-пара конверсии водорода наиболее эффективно осуществлять при той же температуре при которой данная теплота образовалась, так как энергозатраты на производство холода растут с понижением температуры. Практическое осуществление данного подхода связано со значительными техническими сложностями, на преодоление которых направлены усилия разработчиков установок ожижения водорода.

Учитывая низкую критическую температуру водорода (33,5 К), рабочими телами циклов ожижения теоретически могут быть только неон, водород или гелий, так как остальные вещества при данной температуре находятся в твердом агрегатном состоянии. На практике, в качестве хладагента используют водород, гели, либо неонгелиевую смесь. При этом наиболее эффективным хладагентом является водород. Неон и гелий используются для упрощения установок с точки зрения обеспечения пожаровзрывобезопасности.

Помимо изложенного выше, значительное влияние на энергозатраты установок ожижения водорода оказывает КПД компрессорных и расширительных машин, использующихся в данных установках, над совершенствованием которых также работают производители оборудования.

Транспортировка водорода осуществляется в емкостях с экранно-вакуумной теплоизоляцией. Современные ёмкости обеспечивают испаряемость на уровне 1% в сутки, при этом срок бездренажного хранения (до повышения давления при котором начинает срабатывать газосброс) может составлять до 10 суток при изначальной заправке емкости жидким водородом атмосферного давления. Существуют системы, обеспечивающие бездренажное хранение жидкого водорода за счёт компенсации теплопритоков криогенными охладителями различных типов, они необходимы для длительного хранения водорода в местах его использования, где имеются сложности с его доставкой [2].

Основными направлениями использования жидкого водорода являются заправочные станции, где водород может заправляться как в жидком виде, так и газифицироваться насосом высокого давления, кроме того, жидкий водород может применять в качестве энергоносителя на транспорте. Использование водорода в качестве энергоносителя, в топливных элементах, газотурбинных или поршневых двигателях, осуществляется в газообразном состоянии. При этом хранится на борту транспортного средства он может в сжиженном виде. Важным преимуществом жидкого водорода, помимо высокой массовой плотности энергии, является возможность использования его хладоресурса для охлаждения элементов, например, воздушного судна, или обеспечения работы сверхпроводящих электрических машин, использующихся в качестве энергоустановок на транспорте.

### Литература:

[1] Majid Aasadnia, Mehdi Mehrpooya // Applied Energy .212 (2018) p. 57–83

[2] W U Notardonato, A M Swanger, J E Fesmire, K M Jumper, W L Johnson, T M Tomsik //IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 278 (2017)

## ПЛ-5

### Разработки ВятГУ в области твердооксидных электрохимических устройств

Кузьмин А.В.<sup>1-3</sup>

*1 – Вятский государственный университет, Киров, Россия*

*2 – Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия*

*3 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия*

*a.v.kuzmin@yandex.ru*

Важнейшей задачей настоящего времени, обусловленной необходимостью снижения выбросов диоксида углерода в атмосферу Земли, является переход к «зеленой» энергетике, включающий создание электрохимических устройств водородной и распределенной энергетики.

Твердооксидные электрохимические устройства имеют серьезные перспективы при решении проблем создания новых экономичных и экологически чистых технологий производства и потребления электрической энергии, получения чистого водорода и т.д. Использование таких устройств делает возможным переход от традиционной системы энергоснабжения к концепции распределенной энергетики, когда электрогенераторы располагаются непосредственно на местах потребления. Энергоустановки на основе твердооксидных топливных элементов могут занять широкий сегмент рынка производства электроэнергии в области стационарных и мобильных применений гражданского и специального назначения благодаря своей высокой эффективности, экологичности, низкому уровню шума и потенциальной гибкости в использовании различных видов топлива.

В последние годы в качестве серьезной альтернативы также рассматриваются устройства (топливные элементы, электролизеры и т.д.) с протонпроводящими оксидными мембранами. Современные исследователи и разработчики выделяют протонно-керамические устройства, как отдельный класс, отмечая их важнейшие преимущества: пониженная рабочая температура, возможность применения различных видов топлива без стадии предварительного риформинга, высокая эффективность, длительный срок службы и экономическая привлекательность.

В настоящем докладе представлены примеры готовых научно-технических решений, представленных на мировом рынке и разработки специалистов Института химии и экологии ВятГУ в области создания новых материалов и технологий для твердооксидных и протонно-керамических устройств: твердооксидных электролитов с протонной и/или кислород-ионной проводимостью, оксидных и композитных материалов со смешанной электронно-ионной проводимостью для электродов и ион-селективных мембран, стеклогерметиков и интерконнекторов для герметизации и электрической коммутации единичных элементов в батарее.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030», грантов Российского научного фонда (проекты №21-79-30051 и №22-23-01121) и центра Национальной технологической инициативы «Водород как основа низкоуглеродной экономики».

## ПЛ-6

### Допированные слоистые перовскиты на основе $BaLa_nIn_nO_{3n+1}$ как перспективные электролитные материалы для электрохимических устройств распределенной энергетики

Тарасова Н.А.<sup>1,2</sup>, Бедарькова А.О.<sup>1,2</sup>, Абакумова Е.В.<sup>1,2</sup>, Белова К.Г.<sup>1,2</sup>, Егорова А.О.<sup>1,2</sup>,  
Анимица И.Е.<sup>1,2</sup>

1 – Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

2 – Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

*natalia.tarasova@urfu.ru*

Экономические и социально-политические вызовы последнего времени превратили водород из вещества, применяющегося в основном в химической, нефтеперерабатывающей, пищевой промышленности и металлургии, в продукт с высоким экспортным потенциалом. На сегодняшний день, глобального рынка водорода в привычном понимании этого понятия не существует. Производство водорода осуществляется непосредственно в местах его потребления, в основном, на металлургических, химических, нефте- и газоперерабатывающих объектах. Не развита инфраструктура для его транспортировки. Это позволяет говорить о высокой перспективности рынка водорода и важности реализации для России стратегической задачи по его освоению. Очевидно, что для того, чтобы Россия смогла занять ведущее положение на мировом рынке водорода, необходимо формирование собственных технологических компетенций в области водородной энергетики, которые бы включали, в том числе, разработку и создание инновационных твердооксидных топливных элементов и электролизеров.

Для создания долговечных и высокоэффективных устройств такого типа требуется, в том числе, поиск и исследование перспективных материалов, обладающих комплексом функциональных свойств. В качестве материала электролита в таких устройствах выступают протонные проводники. Мировым научным сообществом ведутся активные исследования протон-проводящей керамики, относящейся к различным структурным классам, и рассматриваются возможности ее практического применения. Классическими материалами, исследованными в качестве протон-проводящих матриц на протяжении последних сорока лет, являются цераты и цирконаты бария, которые имеют структуру перовскита. Однако, несколько лет назад была показана принципиальная возможность протонного переноса в слоистых перовскитах  $AA'BO_4$ , где А – щелочноземельный элемент, А' – редкоземельный элемент, В – трехвалентный элемент. Было показано, что введение допанта позволяет увеличить величину проводимости, в том числе, протонной, до  $\sim 1.5$  порядка величины. В настоящей работе проанализированы особенности протонного транспорта в допированных слоистых перовскитах на основе индата бария-лантана  $BaLa_nIn_nO_{3n+1}$  ( $n = 1, 2$ ). Оценено влияние природы и концентрации допанта на размер элементарной ячейки, величину водопоглощения и протонную проводимость.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 22-79-10003.



# **УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ**

**УД-01 ÷ УД-37**





## УД-01

### Получение синтез-газа и водорода из биотоплив в реакторах, оснащенных мембранами с селективной кислородной или водородной проницаемостью

Садыков В.А.<sup>1</sup>, Еремеев Н.Ф.<sup>1</sup>, Беспалко Ю.Н.<sup>1</sup>, Харина С.Н.<sup>1</sup>, Симонов М.Н.<sup>1</sup>, Федорова Ю.Е.<sup>1</sup>, Садовская Е.М.<sup>1</sup>, Боброва Л.Н.<sup>1</sup>, Краснов А.В.<sup>1</sup>, Михайленко М.А.<sup>2</sup>, Брызгин А.А.<sup>3</sup>, Коробейников М.В.<sup>3</sup>

*1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия*

*2 – Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия*

*3 – Институт ядерной физики СО РАН, Новосибирск, Россия*

*sadykov@catalysis.ru*

Получение синтез-газа и водорода в реакторах с мембранами для выделения реагента (кислород) и/или продукта (водород) является перспективной технологией в области водородной энергетики. Асимметричные мембраны с тонкими слоями нанесенных на пористые подложки материалов со смешанной ионной-электронной проводимостью обеспечивают высокие потоки кислорода/водорода и требуемую термохимическую стабильность [1]. Пеноматериалы на основе Ni-Al сплава привлекательны в качестве подложек, поскольку обладают высокой механической прочностью, коррозионной устойчивостью и совместимостью с материалами реактора [2]. Для достижения высокой плотности нанесенных на подложки слоев материалов, что требуется для обеспечения селективной проницаемости по кислороду/водороду, перспективным является метод радиационно-термического спекания (РТС) высокоэнергетическими электронными пучками, позволяющий снизить температуру и время спекания по сравнению с обычным спеканием в печи [3-5]. В данной работе представлены результаты авторов по дизайну и испытаниям асимметричных нанесенных мембран с селективной проницаемостью по кислороду или водороду в каталитических процессах трансформации биотоплив и моделированию их рабочих характеристик [1-7].

Для дизайна мембран были использованы Ni-Al пеноносители с градиентной пористостью, что позволило минимизировать влияние диффузионного торможения газопереноса в подложке [2]. Наноккомпозиты со смешанной ионной-электронной проводимостью были использованы как селективно проницаемые слои для выделения кислорода (комбинации перовскит+флюорит, шпинель +флюорит) или водорода (сплавы (Ni-Cu, Ni-V + протонные проводники –вольфраматы, ниобаты, скандаты лантаноидов). Комплекс современных физических методов (структурные и спектральные методы, изотопный гетерообмен кислорода и водорода, спектроскопия импеданса) был применен для выяснения взаимосвязи между их составом, наноструктурой и транспортными свойствами, что позволило оптимизировать их состав и методы приготовления, нанесения и спекания, включая РТС, обеспечивая высокую кислородную/водородную проницаемость. Наноккомпозитные активные компоненты на основе оксидов со структурами перовскита, флюорита, пирохлора и наночастиц сплавов Ni, обладающие высокой активностью и стабильностью к зауглероживанию в реакциях трансформации биотоплив в синтез-газ были

## УД-01

нанесены на поверхность мембран или теплопроводных сотовых носителей, помещенных в каталитические мембранные реактора.

Для реакторов с кислородпроницаемыми мембранами большой поток кислорода (до  $15 \text{ см}^3 \text{ O}_2/\text{см}^2\text{мин}$ ) был достигнут при  $\sim 900 \text{ }^\circ\text{C}$  и градиентах парциального давления кислорода, задаваемых потоком воздуха с продувочной стороны и составом смеси  $\text{CH}_4$  (+ $\text{CO}_2$  + биотопливо) с топливной стороны, что обеспечивало высокий выход синтез-газа [1]. Для реакторов с водородопроницаемыми мембранами наилучшие результаты были получены при размещении над мембраной сотового катализатора, что при  $\sim 800 \text{ }^\circ\text{C}$  обеспечивало полное превращение  $\text{EtOH}$  в паровой конверсии и большой поток водорода (до  $3 \text{ см}^3 \text{ H}_2/\text{см}^2 \text{ мин}$ , рис. 1) [ 6, 7 ]. Мембраны оставались стабильными без снижения проницаемости или отложения кокса. Математическое моделирование с использованием современных программ (COMSOL Multiphysics, CFD), стадийной схемы реакций и уравнений массопереноса позволило описать рабочие параметры процессов, необходимые для масштабирования.

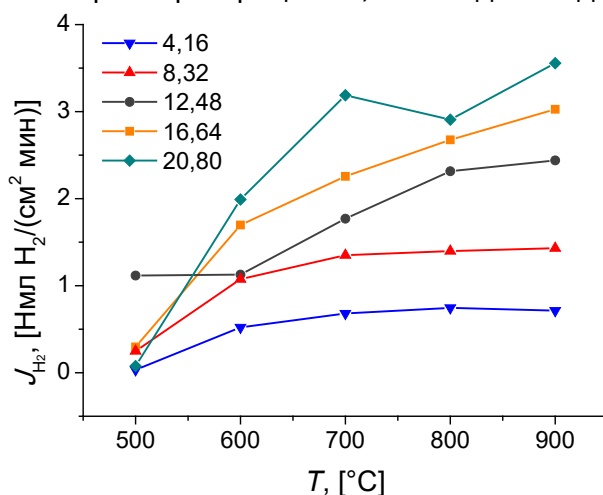


Рис. 1. Зависимость водородной проницаемости мембраны с нанокompозитным слоем  $\text{NiCu}/\text{Nd}_{5,5}\text{WO}_{11,25-6}$  от температуры реакции паровой конверсии этанола. Мольное соотношение этанола к воде  $\frac{1}{4}$ , время контакта 6,7 с. Коды вида «6,13» - концентрации этанола и воды в исходной смеси с  $\text{Ar}$ , %

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект № 23-73-00045.

### Литература:

- [1] Sadykov V. A., Ereemeev N. F., Bespalko Y. N., et al. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2021. V.46. p. 20222-20239
- [2] Smorygo O.L., Sadykov V.A., Bobrova L.N., Open cell foams as substrates for design of structured catalysts, solid oxide fuel cells and supported asymmetric membrane. Monograph. Nova Science Publishers, Inc, 2016. 207 p., ISBN: 978-1-63485-428-3
- [3] Sadykov V., Ereemeev N., Korobeynikov M., Bryazgin A. et al // In: *Sintering of ceramics- new emerging technologies*, Book 1. Ed.: A. Lakshmanan. Rijeka, InTech. 2012. P. 121-140, IISBN 978-953-51-0017-1
- [4] Sadykov V.; Bespalko Y.; Sadovskaya E.; Krieger T.; Belyaev V.; Ereemeev N.; Mikhailenko M.; Bryazgin A.; Korobeynikov M.; Ulihin A.; Uvarov N. // *Nanomaterials*. 2022. V.12.p. 3282-3293
- [5] Bespalko, Y.; Ereemeev, N.; Sadovskaya, E.; Krieger, T.; Bulavchenko, O.; Suprun, E.; Mikhailenko, M.; Korobeynikov, M.; Sadykov, V. *Membranes*. 2023. V.13. p. 598-611.
- [6] Bobrova L., Ereemeev N., Vernikovskaya N., Sadykov V., Smorygo O. // *Membranes*. 2021. V. 11. p. 332-361.
- [7] Ereemeev N., Krasnov A., Bespalko Y., Bobrova L., Smorygo O., Sadykov V. // *Membranes*. 2021. V. 11. p. 790-811.

## УД-02

### Разработка высокоэффективных катализаторов для производства водорода из метана

Матус Е.В., Никитин А.П., Созинов А.С., Хайрулин С.Р., Исмагилов З.Р.

Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН, Кемерово, Россия  
zinfer1@mail.ru

Углубление переработки нефти, развитие производства аммиака, метанола, синтетического жидкого топлива обуславливают неуклонный рост потребления водорода. В соответствии с климатически-нейтральной стратегией развития мировой экономики приоритетом является получение возобновляемого водорода. Однако в краткосрочной и среднесрочной перспективе будут превалировать формы низкоуглеродного водорода, получаемые с использованием ископаемого сырья. С увеличением роли водорода как энергоносителя высокий потенциал его производства имеет угольная промышленность [1].

Разработка угольных месторождений сопровождается высвобождением метан-содержащего газа, в результате чего в атмосферу попадает ~34 млн т CH<sub>4</sub> в год [2]. Состав метан-содержащего газа угольной отрасли зависит от этапа угольного производства и может быть условно разделен на 4 типа:

(1) VAM» – Ventilation Air Methane. Метан, содержащийся в вентиляционном воздухе подземных шахт (вентиляционный метан). Концентрация метана – менее 1%;

(2) «СММ» – Coal Mine Methane. Метан из угольных шахт, извлекаемый за счет попутной дегазации (шахтный/дегазационный метан). Концентрация метана – 25–60%;

(3) «АММ» - Abandoned mine methane. Метан из закрытых угольных шахт. При извлечении его путем дегазации концентрация метана может составлять 60–80%;

(4) «СВМ» – Coal Bed Methane. Метан из неразгруженных угольных пластов, извлекаемый в ходе предварительной дегазации через скважины, пробуренные с поверхности. Концентрация метана – более 80%.

Каждый тип метан-содержащего газа содержит, кроме метана, воздух, водяной пар, углекислый газ, и требует своего оптимального пути утилизации. Для переработки метановоздушной смеси переменного состава с концентрацией метана 30–60% наиболее перспективными являются методы каталитического комбинированного риформинга (три-риформинг, автотермический риформинг, пароуглекислотный риформинг) в водородсодержащий газ [3]. Цель настоящей работы – разработка высокоэффективных катализаторов для производства водорода из шахтного метана.

Синтезировано три серии никелевых катализаторов, в которых степень взаимодействия никеля с носителем возрастала в следующем ряду методов синтеза: последовательное введение промотора методом пропитки < совместное введение промотора методом пропитки < цитратный метод. Взаимное усиление действия металлов достигалось 1) модификацией активного компонента Ni вторым металлом (Me = Pd, Re, Mo) или 2) образованием нанесенного твердого раствора с оксидным промотором (M = Ce, La, Zr, Mg) с последующей его активацией в восстановительной среде.

## УД-02

Выявлена зависимость показателей процесса конверсии шахтного метана (конверсия исходного сырья, выход водорода) от условий промотирования катализаторов (состав, содержание, способ введения промотирующей добавки). Определены факторы, влияющие на достижение высоких показателей процесса. Показано, что конверсия метана и выход водорода регулируются в широких пределах (от 10 до 85 и от 0 до 98% соответственно) путем контроля состава, содержания и способа введения промотирующей добавки. Установлено, что конверсия метана в водородсодержащий газ увеличивается i) в ряду модифицирующих добавок к Ni активному компоненту Pd → Mo → Re от 44 до 79%; ii) в ряду однокомпонентных промотирующих добавок Zr < Ce < La < Mg от 27 до 83% (в случае совместного нанесения); iii) в ряду однокомпонентных промотирующих добавок La < Ce < Mg < Zr от 58 до 82% (в случае последовательного нанесения); iv) в ряду двухкомпонентных промотирующих добавок CeLa < CeMg < CeZr от 76 до 83% (в случае последовательного нанесения). Варьирование содержания добавки в пределах 5–12 мас. % и способа ее введения слабо влияет на показатели процесса, в то время как снижение мольного соотношения промотирующая добавка/активный компонент от 4 до 0.25 приводит к значительному росту конверсии метана в водородсодержащий газ от 7 до 77%. При увеличении температуры реакции от 600 до 850°C степень различия в показателях процесса в зависимости от условий промотирования катализаторов снижается. Параметры процесса приближаются к значениям, достигаемым в условиях термодинамического равновесия. К ключевым факторам, влияющим на достижение высоких показателей процесса, отнесены такие параметры как, тип промотора и мольное отношение промотор/Ni.

Выявлен состав катализатора –  $20\text{Ce}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_{1.2}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , который за счет сочетания термостабильности модифицированного  $(\gamma+\delta)\text{-Al}_2\text{O}_3$ , сильного взаимодействия Ni–носитель и антикоксующих свойств  $\text{CeO}_2$ , обеспечивает высокие показатели конверсии метана и выхода  $\text{H}_2$ . При 850°C  $20\text{Ce}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_{1.8}/\text{Al}_2\text{O}_3$  обеспечивает 100% конверсию шахтного метана в водородсодержащий газ.

**Благодарности:** Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда 22-13-20040, <https://rscf.ru/project/22-13-20040/> и Региона Кемеровская область – Кузбасс.

### Литература:

- [1] Matus E.V., Ismagilov I.Z., Mikhaylova E.S., Ismagilov Z.R. //Eurasian Chem.-Technol. J. 2022. Vol. 24. P. 69–91.
- [2] U.S. Environmental Protection Agency. 2019. Global Anthropogenic Non-CO2 Greenhouse Gas Emissions: 2015–2050.
- [3] Matus E.V., Ismagilov Z.R. // Eurasian Chemico-Technological Journal. 2022. V.24. N3. P.203-214.

## УД-03

### Стабильность никелевых катализаторов в комбинированной пароглекислотной конверсии метана на никелевых катализаторах

Охлопкова Л.Б.<sup>1</sup>, Просви́рин И.П.<sup>1</sup>, Керженцев М.А.<sup>1</sup>, Сухова О.Б.<sup>1</sup>, Исмагилов З.Р.<sup>1,2</sup>

*1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия*

*2 – Федеральный исследовательский центр угля и углекислоты СО РАН, Кемерово, Россия*

*mila65@catalysis.ru*

Сухой риформинг метана одновременно преобразует два парниковых газа и образующуюся газовую смесь водорода и монооксида углерода (синтез-газ можно использовать в качестве топлива или сырья в процессе Фишера-Тропша, для производства ценных продуктов, таких как метанол, диметиловый эфир и уксусная кислота и для хранения ядерной и солнечной энергии). Сухой риформинг метана с углекислым газом имеет гораздо более высокий потенциал для снижения выбросов CO<sub>2</sub>. При сухом риформинге катализатор быстро дезактивируется за счет отложения углерода. Сочетание сухого риформинга с паровым риформингом дает два ключевых преимущества по сравнению с сухим риформингом, а именно: (i) вода увеличивает соотношение кислород/углерод в сырье, что способствует окислению сажи; (ii) вода обеспечивает дополнительные атомы водорода. Недорогие и активные катализаторы на основе никеля представляют собой наилучший потенциал для широкого промышленного использования. Дисперсность никеля, концентрация кислородных вакансий и взаимодействие между никелем и носителем влияют на характеристики бириформинга (CSMR) [1]. Показано, что допирование никелевых катализаторов небольшим количеством благородных металлов является перспективным подходом к разработке катализаторов риформинга метана с улучшенными характеристиками [2]. В данной работе исследованы стабильность катализаторов X/Ce<sub>0.5</sub>Mg<sub>0.5</sub>O<sub>1.5</sub> (X = 10%Ni, 10%Ni-0.5%Pd) в реакции CSMR. С помощью рентенофазового анализа (РФА), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), HAADF-STEM с анализом EDX и термического анализа (ТА) установлены факторы, влияющие на стабильность катализаторов.

Активность катализаторов при длительных испытаниях контролируется двумя процессами: спеканием наночастиц и образованием углерода. Биметаллический катализатор имеет более высокую дисперсность, препятствующую образованию углерода, меньшую скорость спекания частиц и более высокую концентрацию дефектного кислорода (КДК) (Табл. 1). С точки зрения каталитических свойств этот катализатор наиболее эффективен благодаря его физико-химическим свойствам. Этот катализатор обеспечивает высокий выход целевых продуктов при испытаниях на стабильность (выход водорода 74 % при конверсии реагентов не менее 73% при 750°C за 20 часов работы). Благородные металлы могут способствовать восстановлению и диспергированию активной фазы за счет спилловера и способствовать газификации поверхностного углерода, обеспечивая высокое содержание кислорода на поверхности. Такой эффект связывали с образованием раствора церий-благородный металл-кислород, способствующего подвижности кислорода решетки и, следовательно, активности в окислении углерода.

### УД-03

Табл. 1. Активность в CSMR при 750<sup>0</sup>С, данные РФА, ТА после 20 ч в потоке в CSMR при 750<sup>0</sup>С и данные РФЭС.

Образец	Y <sub>H2</sub> %	X <sub>CH4</sub> %	d <sub>NiO</sub> , нм	d <sub>Ni</sub> , нм	Δm/m <sub>470-700°С</sub> %	Ce <sup>3+</sup> /Ce <sup>4+</sup>	КДК %
Ni/CeMg	55	60	НО <sup>1</sup>	31	-0.76	0.25	28.4
Ni-Pd/CeMg	74	73	21	16	-0.36	0.28	32.7

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках госзаказа Институту катализа им. Борескова (проект АААА-А21-121011490008-3).

#### Литература:

- [1] Kim H.M., Jang W.J.; Yoo S.Y.; Shim J.O., Jeon, K.W., Na H.S., Lee Y.L., Jeon B.H., Bae J.W., Roh H.S. // *Int. J. Hydrogen Energy* 2018, V. 43, P. 262–270.
- [2] Li D., Nakagawa Y., Tomishige K. // *Appl. Catal. A Gen.* 2011, V. 408, P. 1–24.

## УД-04

### Изучение влияния содержания Ni в высокоактивных никельзамещенных $Ni_xCo_{1-x}Al_2O_4$ катализаторах реакции углекислотной конверсии метана в синтез-газ на их физико-химические и каталитические свойства

Шутилов А.А., Зенковец Г.А., Симонов М.Н., Марчук А.С.  
*Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия*  
*alshut@catalysis.ru*

Развитие производства приводит к выбросам в атмосферу больших объемов парниковых газов, что в свою очередь, способствует сохранению тепла в атмосфере Земли и, как следствие, к глобальному потеплению. Углекислотная конверсия метана (УКМ) является перспективным методом утилизации парниковых газов ( $CH_4$  и  $CO_2$ ) путем их конверсии в синтез-газ, который является востребованным сырьем для химической промышленности.

В настоящее время никельсодержащие катализаторы считаются наиболее перспективными и рентабельными. УКМ на никельсодержащих катализаторах, нанесенных на различные оксидные носители, является перспективным процессом в рамках углерод-нейтральной стратегии развития химического комплекса. Стабилизация частиц никеля в высокодисперсном состоянии в оксидных системах в настоящее время является актуальной задачей, позволяющей значительно улучшить показатели процесса.

В данной работе исследованы закономерности формирования никельзамещенных алюминатов кобальта  $Ni_xCo_{1-x}Al_2O_4$  ( $x=0.1-0.5$ ) с различным содержанием Ni и их каталитические свойства в реакции УКМ в синтез-газ в зависимости от состава и структуры катализаторов.

Катализаторы состава  $Ni_xCo_{1-x}Al_2O_4$  ( $x=0.1-0.5$ ) готовили традиционным методом осаждения из растворов солей азотнокислого алюминия, кобальта и никеля раствором  $NH_4OH$  с последующей промывкой осадка дистиллированной водой, сушкой и прокаливанием на воздухе при температуре  $700\text{ }^\circ C$  в течение 4 часов. Реакцию УКМ проводили в проточном реакторе с неподвижным слоем катализатора в диапазоне температур  $500-700\text{ }^\circ C$  и составе реакционной смеси 5 % об.  $CH_4$ , 5 % об.  $CO_2$ , 90 % об. He ( $\tau=100$  мс, объем катализатора 0,5 мл). Перед проведением реакции катализатор восстанавливали в токе 10%  $H_2/He$  при температуре  $700\text{ }^\circ C$  в течение часа. Анализ реакционной смеси проводили с использованием газоанализатора Тест-1 (Бонер, Россия). Структуру полученных образцов исследовали методом РФА. Удельную поверхность измеряли методом тепловой десорбции аргона.

На рисунке 1 представлены данные РФА для образцов состава  $Ni_xCo_{1-x}Al_2O_4$  ( $x=0.1-0.5$ ), прокаленных при  $700\text{ }^\circ C$ . Видно, что независимо от содержания никеля все образцы представляют собой структуру нормального перовскита с параметром кристаллической решетки  $8.091-8.094\text{ \AA}$ . Это, по-видимому обусловлено тем, что ионные радиусы  $Ni^{2+}$  и  $Co^{2+}$  близки. В то же время размер ОКР уменьшается при увеличении содержания Ni в структуре перовскита.



## УД-04

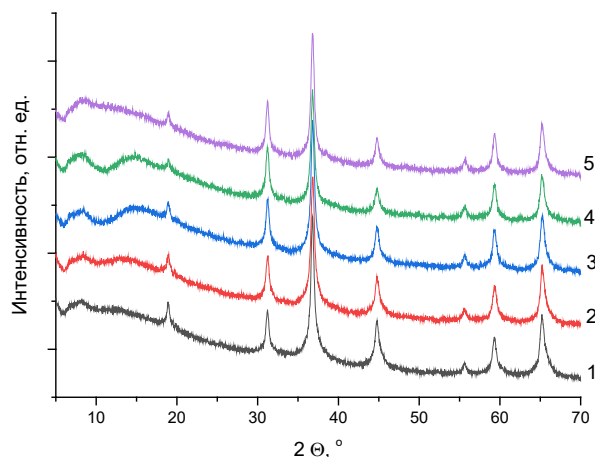


Рис. 1. Рентгенограммы образцов  $Ni_{0.5}Co_{0.5}Al_2O_4$  (1),  $Ni_{0.35}Co_{0.65}Al_2O_4$  (2),  $Ni_{0.25}Co_{0.75}Al_2O_4$  (3),  $Ni_{0.1}Co_{0.9}Al_2O_4$  (4),  $CoAl_2O_4$  (5) прокаленных при 700 °С

Все образцы характеризуются высокой удельной поверхностью  $S_{уд}$  110-130 м<sup>2</sup>/г.

На рисунке 2 представлена конверсия метана и  $CO_2$  (а), выход  $H_2$  и  $CO$  (б) и соотношение  $H_2/CO$  (в) в реакции УКМ для представительного образца состава  $Ni_{0.5}Co_{0.5}Al_2O_4$  (700 °С). Видно, что при температуре 700 °С конверсии метана и  $CO_2$  составляют соответственно 94.2% и 91.2% что в настоящее время, по данным, приведенным в работе [1] значительно превышает мировой уровень. При этом выход  $H_2$  составляет 56.1%,  $CO$  – 57.7%, а соотношение  $H_2/CO$  близко к 1, что свидетельствует о малом вкладе побочной реакции обратной паровой конверсии  $CO$ .

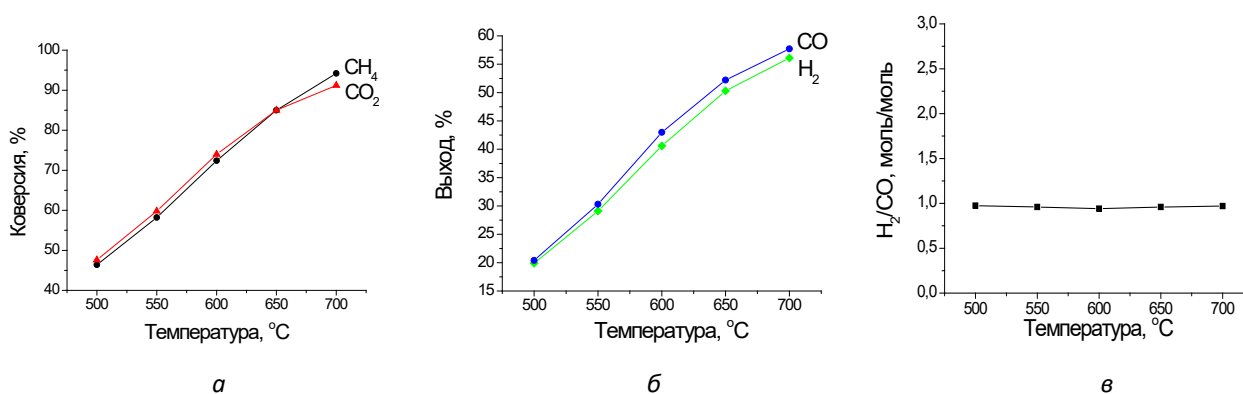


Рис. 2. Конверсии  $CH_4$  и  $CO_2$  (а), выходы  $H_2$  и  $CO$  (б) и соотношение  $H_2/CO$  (в) на катализаторе  $Ni_{0.5}Co_{0.5}Al_2O_4$  при различных температурах реакции УКМ.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ проект № 23-23-10054 и Новосибирской области № 0000005406995998235120802 / № р-72.

### Литература:

[1] Arapova M., Smal E., Bepalko Y., Valeev K., Fedorova V., Hassan A., Bulavchenko O., Sadykov V., Simonov M. //Energies. 2023. 16. 4729.

## УД-05

### Структурированный катализатор конверсии дизельного топлива в синтез-газ для питания топливных элементов

Шилов В.А.<sup>1,2</sup>, Бурматова М.А.<sup>1,2</sup>, Снытников П.В.<sup>1</sup>

1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

2 – Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

*sva@catalysis.ru*

В последние годы энергоустановки на основе топливных элементов становятся все более популярными. Но не смотря на достигнутые успехи в разработке подобных устройств, одним из основных сдерживающих факторов является отсутствие достаточного количества необходимой инфраструктуры – хранилищ водорода и заправочных станций. Для массового использования таких установок необходимо развить логистику снабжения водородом. На данный момент количество водородных заправок намного меньше количества обычных заправочных станций для углеводородных топлив, даже в развитых странах. Поэтому предлагается использовать дизельное топливо как источник водорода на начальных этапах развития индустрии, путем его преобразования в водород-содержащий газ с помощью электрохимического генератора (ЭХГ) прямо на месте потребления. Дизельное топливо является удобным носителем водорода, так как содержит наибольшее количество водорода в единице объема по сравнению с другими углеводородными топливами, и может храниться при обычных условиях. Таким образом, ЭХГ, работающие на дизельном топливе, могут использоваться как стационарные, резервные или вспомогательные источники электроэнергии.

Однако до сих пор не существует коммерческого катализатора и топливного процессора для преобразования дизельного топлива в водород-содержащий газ, необходимый для питания топливных элементов. Трудности в разработке связаны с многокомпонентностью состава дизельного топлива, а также наличием в нем серы. Дизельное топливо содержит ди- и поли-ароматические соединения, конверсия которых является наиболее проблематичной. Неполное превращение топлива приводит к зауглероживанию катализатора и его дезактивации. Деграционные процессы также возникают из-за спекания активного компонента при высоких температурах (700-1000 °C). Все эти факторы создают трудности в разработке эффективного катализатора и топливного процессора.

В данной работе был создан и исследован структурированный катализатор  $Rh/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_{2-\delta}/\theta-Al_2O_3/FeCrAl$  для конверсии дизельного топлива в синтез-газ. При проведении начальных исследований с использованием модельных смесей дизельного топлива была обнаружена зависимость образования побочных продуктов от условий реакции и размера катализатора. Была изучена активность основных органических соединений, присутствующих в дизельном топливе, в паровой и паровоздушной конверсии. Катализатор проявил высокую активность и устойчивость к зауглероживанию в ходе экспериментов на коммерческом дизельном топливе. Были также исследованы процессы регенерации катализатора с использованием водяного пара и кислорода. На основе полученных

## УД-05

результатов была разработана двумерная осесимметричная математическая модель автотермического риформинга дизельного топлива, что позволит масштабировать процесс риформинга для дальнейшего использования.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект № 19-19-00257, <https://rscf.ru/project/19-19-00257>.

## УД-06

### Фотокатализаторы на основе $g\text{-C}_3\text{N}_4$ и благородных металлов для получения водорода под действием видимого света

Журенко А.В.<sup>1</sup>, Васильченко Д.Б.<sup>1,2</sup>, Бердюгин С.Н.<sup>2</sup>, Козлова Е.А.<sup>1</sup>

1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

2 – Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск, Россия

*angelinazhurenok@gmail.com*

Тенденция к сокращению запасов ископаемого топлива, такого как нефть, уголь и газ обуславливает переход к альтернативной энергетике. Водород является экологически чистым и энергетически эффективным топливом и при сгорании не выделяет токсичных соединений [1]. Однако, промышленные процессы получения водорода являются энергозатратными и осуществляются при высоких температурах и давлениях [2]. Фотокаталитическое получение водорода представляет собой интерес, поскольку может проводиться в условиях окружающей среды, а солнечная энергия универсальна, и ее запасы безграничны [3]. Для развития этой технологии требуются эффективные и стабильные фотокатализаторы, активные под действием видимого света. Одним из таких катализаторов является графитоподобный нитрид углерода  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ . Ширина его запрещенной зоны составляет 2,7 эВ, а положения валентной зоны и зоны проводимости, подходят для фотокаталитического разложения воды. Впрочем, на поверхности нитрида углерода наблюдается быстрая рекомбинация зарядов, поэтому с целью эффективного разделения электрон-дырочных пар  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  модифицируют различными металлами, в том числе и благородными. Платина считается наиболее эффективным сокатализатором для  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ , потому как обладая наибольшей работой выхода по сравнению с другими металлами, платина образует наиболее высокий барьер Шоттки [4]. Интересным представляется исследование эффективности других благородных металлов, таких как Pd и Rh, в качестве сокатализаторов, поскольку существует потребность во взаимозаменяемости благородных металлов из-за переменной динамики их цен. Также стоит отметить, что на данный момент существует не так много работ по фотокаталитическому получению водорода на  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ , где в качестве сокатализаторов использовались бы Pd и Rh [5,6]. В связи с этим, целью данной работы был синтез высокоактивных фотокатализаторов на основе графитоподобного нитрида углерода с низким содержанием благородных металлов, таких как палладий и родий, для получения водорода под действием видимого света.

Нитрид углерода получали путем термической конденсации супрамолекулярного комплекса меламина-циануровая кислота при 550 °С. Фотокатализаторы  $x\%$  Pd/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$  и  $x\%$  Rh/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$  ( $x=0,01\text{-}0,5\%$ ) были синтезированы методом хемосорбции, в качестве предшественников металлов использовались следующие комплексы:  $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{Pd}(\text{NO}_3)_4]$  и  $[\text{Rh}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\mu\text{-OH})_2](\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Далее проводилось восстановление в токе водорода при 400 °С для получения металлических частиц Pd и Rh. Фотокаталитические эксперименты по получению водорода проводились в водном и водно-щелочном растворе триэтанолamina (триэтаноламин — 10 об. %, концентрация NaOH — 0,1 М). Реакционную смесь освещали видимым светом ( $\lambda = 428$  нм).

## УД-06

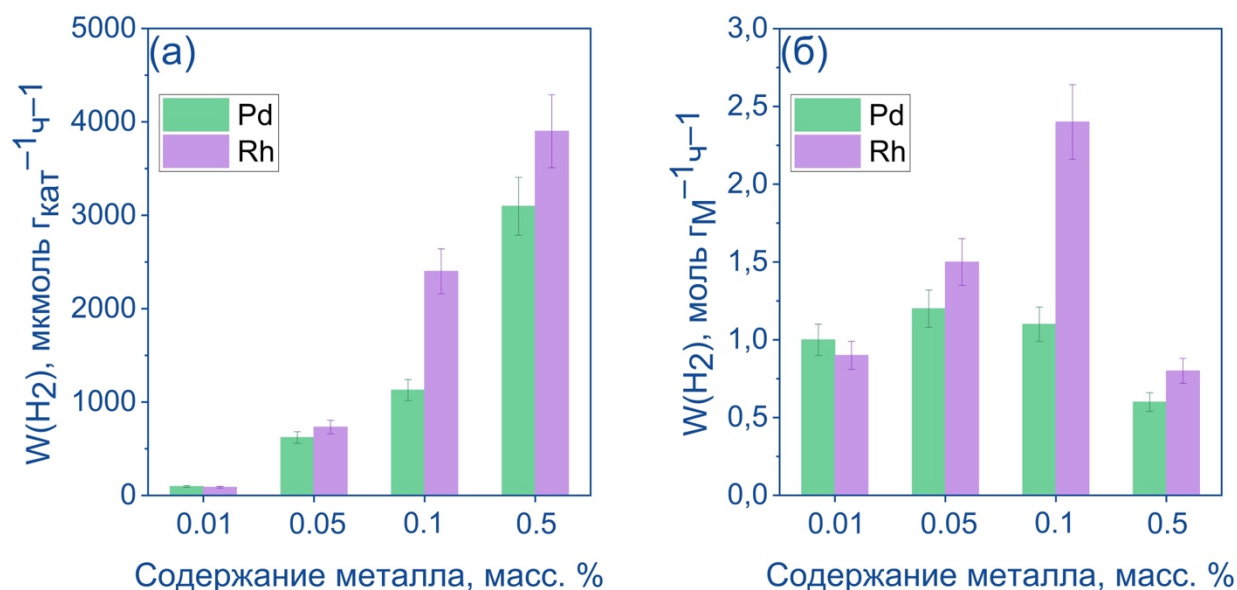


Рис. 1. Активности фотокатализаторов  $x\%$  Pd/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> и  $x\%$  Rh/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> в получении водорода (а) на 1 г катализатора и (б) на 1 г металла. Условия:  $C(\text{кат})=0,5$  г/л, 10 об. % ТЭОА,  $C_0(\text{NaOH}) = 0,1$  М, LED-428 нм.

Как можно заметить, увеличение содержания металла приводит к увеличению каталитической активности как в случае Pd, так и в случае Rh (рис. 1). Наибольшей активностью на грамм катализатора обладал образец 0,5% Rh/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> — 3,9 ммоль г<sub>кат</sub><sup>-1</sup> ч<sup>-1</sup> с квантовой эффективностью 2,3%. Наиболее эффективное использование металлических частиц наблюдалось на фотокатализаторе 0,1% Rh/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> и составляло 2,4 моль г<sub>Rh</sub><sup>-1</sup> ч<sup>-1</sup>.

Таким образом, полученные данные представляют интерес и могут служить для дальнейших исследований в области фотокаталитического получения водорода на g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> и использования благородных металлов в качестве сокатализаторов.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект № 21-13-00314.

### Литература:

- [1] Hermesmann M., Müller T.E. // Progress in Energy and Combustion Science. 2022. V. 90. P. 100996.
- [2] Zou C., Li J., Zhang X., Jin X., Xiong B., Yu H., Liu X., Wang S., Li Y., Zhang L., Miao S., Zhou H., Song J., Pan S. // Natural Gas Industry B. 2022. V. 9. № 5. P. 427-447.
- [3] Kozlova E.A., Parmon V.N. // Russian Chemical Reviews. 2017. V. 86. № 9. P. 870-906.
- [4] Vasilchenko D., Zhurenok A., Saraev A., Gerasimov E., Cherepanova S., Tkachev S., Plusnin P., Kozlova E. // Chemical Engineering Journal. 2022. V. 445. P. 136721.
- [5] Li F., Xu B., You X., Gao G., Xu R., Wang X.L., Yao Y.F. // Int. J. Hydrogen Energy. 2023. V. 48. P. 12299–12308.
- [6] Zhang Y., Ligthart D.A.J.M., Quek X.Y., Gao L., Hensen E.J.M. // Int. J. Hydrogen Energy. 2014. V. 39. P. 11537–11546.

## УД-07

### Процесс хемосорбционно-каталитического разложения сероводорода на водород и серу с окислительной регенерацией хемосорбента

Загоруйко А.Н.<sup>1</sup>, Микенин П.Е.<sup>1</sup>, Попов М.В.<sup>2</sup>, Чудакова М.В.<sup>2</sup>

1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

2 – ООО «Газпромнефть – Промышленные Инновации», Санкт-Петербург, Россия

zagor@catalysis.ru

Активное развитие технологий гидропереработки и водородной энергетики требует разработки новых эффективных способов получения водорода, предпочтительно из неуглеводородного сырья. Сероводород является очень привлекательным сырьем для этой цели. Во-первых, это обычные отходы предприятий по переработке нефти и природного газа. Во-вторых, энергия связи водорода в H<sub>2</sub>S самая низкая среди всех встречающихся в природе водородсодержащих соединений.

К сожалению, реакция разложения сероводорода



характеризуется жесткими равновесными ограничениями. Полное разложение сероводорода требует сверхвысоких температур (выше 1500°C), что приводит к высоким энергозатратам, необходимости применения дорогостоящих термостабильных материалов и риску обратной рекомбинации элементов на стадии охлаждения. В (очень типичном) случае, когда в исходном газе присутствуют углеродсодержащие соединения (CO<sub>2</sub>, углеводороды), такие температуры также могут вызывать побочные реакции с образованием нежелательных продуктов (кокса, CO, COS и CS<sub>2</sub>). По этим причинам до сих пор не существует реальной технологии разложения H<sub>2</sub>S для широкого практического применения.

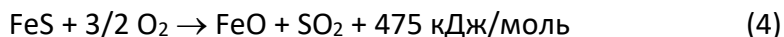
Новый технологический подход [1] включает циклическое чередование двух технологически разделенных во времени и пространстве реакций хемосорбции сероводорода на сульфидном хемосорбенте (2) и регенерации хемосорбента (3)



Ранее в работе [1] было показано, что реакция (2) хорошо обусловлена в области низких температур, а реакция (3) при высоких температурах. Эксперименты [2] показали, что разделение этих стадий общей реакции в пространстве и времени дает возможность получать выход водорода и серы заметно выше формального равновесного предела для реакции (1). Моделирование процесса [3] показало возможность достижения практического полного разложения H<sub>2</sub>S на водород и серу при умеренных температурах (не более 600-650°C) в двухреакторной схеме с реверсом потока. Существенным недостатком технологии является необходимость нагрева регенерирующего газа на стадии регенерации до высокой температуры (~600°C), что приводило к высокой энергоемкости процесса, а также к потенциальным техническим сложностям при работе переключающих клапанов и других элементов схемы.

## УД-07

Для решения этой проблемы был предложен вариант описанного процесса, в котором регенерация хемосорбента производится с использованием кислорода. Для этого в слой хемосорбента на стадии регенерации подают в слой воздуха, причем направление подачи воздуха противоположно направлению подачи кислого газа на стадии хемосорбции. При этом в слое протекает реакция окисления сульфида железа кислородом:



Как и в предыдущем случае, в слое происходит движение суперадиабатической тепловой волны, однако, на этот раз она движется в обратном направлении, спутно направлению подачи воздуха в слой. За счет высокого теплового эффекта реакции (4) максимальная температура в такой волне может достигать 600-700°C, что достаточно для эффективного разложения FeS<sub>2</sub> по реакции (3).

Суммарное превращение в процессе описывается схемой:



Общий тепловой эффект процесса по уравнению (5) зависит от величины  $m$ . Суммарный нулевой тепловой эффект достигается при  $m \approx 0.85$ , то есть энергонеутральность процесса обеспечивается при выходе водорода на превращённый сероводород 85%. При  $m < 0.85$  выход водорода становится ниже, но при этом обеспечивается энергоизбыточность процесса. Наоборот, при  $m > 0.85$  теоретически можно достигать выхода водорода выше 85% за счет дополнительных энергозатрат.

Проведенные экспериментальные исследования подтвердили работоспособность предложенной технологической концепции. Предложенный процесс отличается низкой энергоемкостью, он не нуждается в постоянном использовании топливного газа и других внешних энергоресурсов (энергия требуется только на стартовый нагрев), а также использования иных ценных технологических ресурсов (технического азота) для регенерации хемосорбента.

**Благодарности:** Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания для Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (проект АААА-А21-121011390010-7), а также при поддержке со стороны ООО «Газпром нефть – Промышленные инвестиции» (контракт № ГПИ-22/08000/00019/Р).

### Литература:

- [1] A.Zagoruiko, Catalysis Today, V.329, 2019, pp.171-176.
- [2] Zagoruiko A., Mikenin P. Catalysis Today, 378, 2021, pp.176-188.
- [3] Zagoruiko A., Mikenin P. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification. 2022. V.181. 109169:1-15.

## УД-08

### Регенерация перфторированных сульфокатионитных мембран в составе электролизёров с твёрдым полимерным электролитом

Чеботов А.Ю., Вораксо И.А., Растунова И.Л., Рощупкина Д.А.  
*ФГБОУ ВО РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия*  
*a.u.chobotov@gmail.com*

В электролизёрах с твёрдым полимерным электролитом применяются дорогостоящие ионообменные мембраны по типу перфторированных сульфокатионитных мембран Nafion, или их отечественного аналога МФ-4СК. Такие мембраны крайне чувствительны к чистоте питающей воды. Так, содержащиеся в ней ионы металлов, или ионы, образовавшиеся вследствие частичного выщелачивания конструкционных материалов электролизного блока, замещают протоны в структуре мембраны, что приводит к снижению её протонной проводимости [1]. Деградационные процессы, происходящие в структуре мембраны, постепенно снижают вольтамперные характеристики (ВАХ) электролизного блока, вследствие чего требуется периодическая замена мембран в электролизёрах. Поэтому важной задачей является исследование возможности регенерации мембран.

В литературе имеется описание методик регенерации мембран для электролиза, в которых мембрана как извлекалась из электролизёра, так и обрабатывалась различными реагентами непосредственно в устройстве при одновременной подаче электрического тока в обратном направлении [2]. Однако данные методики применялись для мембран, используемых в процессах получения хлора электролизом растворов хлоридов щелочных металлов [2, 3]. Работы, ориентированные на регенерацию твёрдых полимерных электролитов для электролиза воды, в литературе найти не удалось.

В данной работе за основу для разработки способа восстановления мембраны взята методика, предложенная в статье [4], суть которой заключается в последовательном кипячении мембраны в водном растворе азотной кислоты с последующей выдержкой в ацетоне и кипячении в деионизованной воде. В результате проницаемость мембран типа Nafion по воде восстанавливается до исходных значений и даже превосходит их [4].

Главное преимущество применяемой в настоящей работе методики регенерации твёрдого полимерного электролита заключается в отсутствии необходимости разбирать электролизный блок и извлекать из него мембрану.

Для экспериментов взяли две отработавшие много часов электролизные ячейки (рабочая поверхность мембраны составляет 55,4 см<sup>2</sup>), вольтамперные характеристики которых уже стали значительно хуже исходных значений. Не разбирая ячейку, с помощью насоса в течение 1,5 – 4 часов циркулировали через анодное и катодное пространства подогретые до температуры 30-35 °С растворы азотной кислоты различной концентрации, затем вымывали остатки кислоты подогретой до той же температуры дистиллированной водой в течение 1-1,5 часов. Параметры процесса восстановления для каждого опыта представлены в таблице 1.



## УД-08

Таблица 1. Варьирование условий регенерации твёрдополимерной мембраны МФ-4СК

Номер опыта	Концентрация HNO <sub>3</sub> , масс. %	Время промывки HNO <sub>3</sub> , ч	Время промывки дистиллятом, ч
<b>Ячейка №1</b>			
1	1,5	3	1
2	10	3	1
<b>Ячейка №2</b>			
3	3	1,5	1,5
4	7	4	1
5	15	3	1
6	20	3	1

Для определения влияния процедуры восстановления мембраны снимали ВАХ после каждого опыта. Измерения проводили в диапазоне напряжений от 1,4 до 3 В, предварительно прогревая электролизёр в течение 15 минут при напряжении 2 В. Влияние процедуры восстановления на вольтамперные характеристики первой ячейки представлены на рисунке 1 слева, а второй – на рисунке 1 справа.

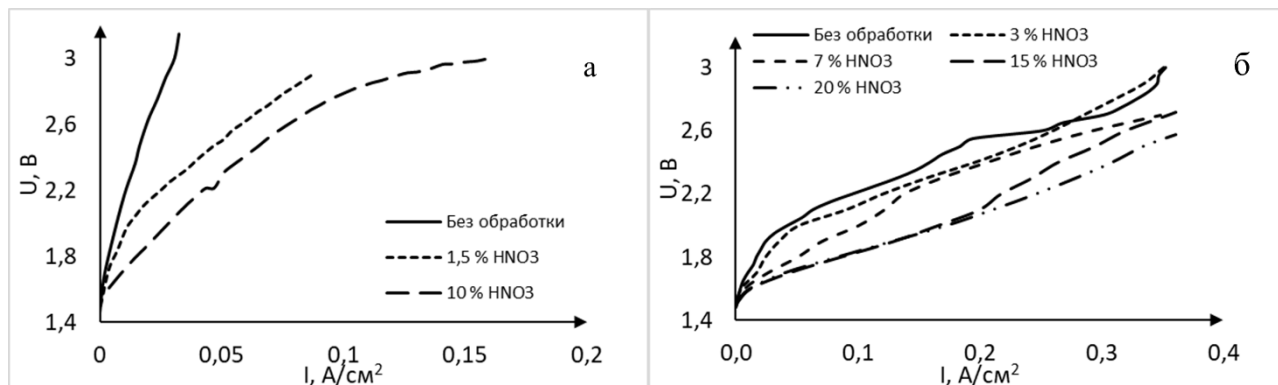


Рис. 1. Влияние условий регенерации мембраны на ВАХ электролизной ячейки:  
а – первая ячейка; б – вторая ячейка

Показано, что обработка мембраны приводит улучшению вольтамперных характеристик. Следовательно, такая методика восстановления мембран может применяться для продления срока службы электролизных блоков. Однако, задача поиска оптимальных условий восстановления ещё не решена.

**Благодарности:** Работа выполнена в рамках программы развития РХТУ им. Д.И. Менделеева «Приоритет 2030».

### Литература:

- [1] Кудашова Д.С. Получение и свойства перфторированных мембран, модифицированных платиной, для водородного топливного элемента: дисс. ...канд. хим. наук. Краснодар, 2022. 146 с.
- [2] Способ регенерации ионообменной мембраны: пат. 2 515 453. Рос. Федерация. / Френкель А.С., Подойницын О.В., Стороженко П.А., Флид М.Р., Ромашин О.П., Карпова Т.В. № 2012153820/05; заявл. 13.12.2012; опубл. 10.05.2014.
- [3] Способ регенерации катионообменных перфторированных мембран: пат. 1717676. СССР. / Бобрин В.С., Львович Ф.И., Мазанко А.Ф., Отрошко Г.В. №4479652/26; заявл. 07.09.1988; опубл. 07.03.1992.
- [4] Розенкевич М.Б., Растунова И.Л., Прокунин С.В. Влияние циклов «модификация-регенерация» и заряда модифицирующего иона на водопроницаемость сульфокатионитной мембраны МФ-4СК // Журнал физической химии. 2006. Т. 80. №8. С. 1499-1502.

## УД-09

### Каталитический пиролиз метана для получения водорода и структурированного углерода: влияние параметров процесса

Шелепова Е.В.<sup>1,2</sup>, Максимова Т.А.<sup>1,2</sup>, Бауман Ю.И.<sup>1,2</sup>, Мишаков И.В.<sup>1,2</sup>, Ведягин А.А.<sup>1</sup>

1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

2 – Центр НТИ ИК СО РАН, Новосибирск, Россия

shev@catalysis.ru

Мировое производство водорода непрерывно возрастает в связи с постоянно растущими запросами. Метан, содержащийся в большом количестве в природном газе, относится к наиболее доступным видам сырья, что делает его многообещающим источником водорода. Существующие технологии производства водорода связаны с рядом трудностей и недостатков. Для паровой конверсии метана характерен низкий выход водорода и невысокое качество получаемого продукта, требующего дополнительной очистки от сернистых соединений и  $\text{CO}_2$  [1-2]. Термический пиролиз метана является альтернативным подходом к производству водорода без образования  $\text{CO}_2$ , но этот процесс является достаточно энергозатратным [3]. Применение катализаторов позволяет проводить данный процесс при более низких температурах. Следует также отметить, что вторым ценным продуктом при реализации каталитического пиролиза метана является углеродный наноструктурированный материал (УНМ) [4].

В данной работе представлены результаты кинетических исследований разложения метано-водородной смеси на  $\text{NiO-CuO/Al}_2\text{O}_3$  катализаторе в проточной гравиметрической установке. Показано, что избыток водорода в составе реакционной смеси необходим для обеспечения активности и стабильной работы катализатора. Максимальный выход углеродного продукта 15.2 мг/мг<sub>кат</sub> на  $\text{NiO-CuO/Al}_2\text{O}_3$  катализаторе при температуре 550 °С достигается при входной концентрации водорода  $C_{\text{H}_2, \text{in}} = 13$  об.%. Дальнейшее увеличение входной концентрации водорода приводит к снижению скорости накопления УНМ за счет протекания реакции газификации углеродного продукта. С точки зрения более высокой скорости разложения метана и более высокого выхода целевых продуктов реакции оптимальным является диапазон температуры 600–625 °С, в котором выход углеродного продукта превышает 30 г/г<sub>кат</sub> [5]. Исследованы морфологические и текстурные характеристики углеродного материала, образующегося в результате каталитического пиролиза метано-водородной смеси.

Математическое моделирование процесса каталитического пиролиза метана проведено с использованием нестационарной математической модели. Систему уравнений решали с использованием пакета COMSOL Multiphysics®, версия 5.4. Для численных расчетов выбрали кинетическую модель на основе диссоциативной адсорбции метана [6]. Для данной модели определены кинетические параметры, обеспечивающие совпадение расчетных и экспериментальных данных. Проведена верификация математической модели. С помощью математического моделирования процесса найдены оптимальные значения времени контакта, которые составили  $3.5 \times 10^{-3}$  и  $3.23 \times 10^{-3}$  сек при 550 и 610 °С, соответственно.

## УД-09

Производительность по водороду составила 22.4 и 56 л/(г<sub>кат</sub>·ч) для данных значений температуры процесса.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке Центра НТИ «Водород, как основа низкоуглеродной экономики».

### Литература:

- [1] G. Franchi, M. Capocelli, M. De Falco, V. Piemonte, D. Barba, *Membranes* 10 (2020) 10.
- [2] D. Pashchenko, *Energy* 251 (2022) 123854.
- [3] G. Fau, N. Gascoin, J. Steelant, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 108 (2014) 1-11.
- [4] A.M. Amin, E. Croiset, W. Epling, *Int. J. Hydrogen Energ.* 36 (2011) 2904–2935.
- [5] E. V. Shelepova, T. A. Maksimova, Y. I. Bauman, I. V. Mishakov, A. A. Vedyagin, *Hydrogen* 3 (2022) 450–462.
- [6] M. Borghei, R. Karimzadeh, A. Rashidi, N. Izadi, *Int. J. Hydrogen Energ.* 35 (2010) 9479-9488.

## УД-10

### Материал на основе алюминия для автономного источника водорода

Низовский А.И., Шмаков А.Н., Куликов А.В., Супрун Е.А., Бухтияров В.И.

*Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия*

*alexniz@inbox.ru*

Отдельным направлением использования водорода является создание систем энергопитания на основе водородных топливных ячеек малой мощности для автономных устройств, таких как связная аппаратура, устройства видеонаблюдения и охраны удаленных объектов и др. Применение в качестве источника водорода картриджей, в которых водород получается в реакции металлов с водой в необходимом количестве, имеет ряд преимуществ по сравнению с его балонным способом хранения и транспортировки. В большом комплексе проблем водородной энергетики, требующих конкретных инженерных решений, важным является вовлечение в новую экологически чистую энергетику небольших энергопотребителей, таких как отдельные группы геологов, туристов, системы видеонаблюдения и охраны удаленных объектов и др. Очевидным решением в этом случае является получение водорода на месте использования в компактных устройствах.

Получение водорода паровой конверсией и каталитическим пиролизом в автономных источниках водорода также требует при запуске устройств наличия источников электроэнергии для автоматических систем автоматизации и контроля. Использование компактных картриджей, использующих реакцию металлов с водой оптимально при создании таких установок.

Одним из перспективных материалов для использования в реакции выделения водорода с точки зрения стоимости и эффективности является алюминий, однако, порошкообразный алюминий интенсивно взаимодействует с водой только в сильнощелочной среде или при высокой температуре и давлении. В данной работе метод активирования заключался в обработке поверхности массивных образцов из конструкционных алюминиевых сплавов Ga-In эвтектикой (76 % - 24 %,  $T_{\text{melt.}}=15.9$  °C). Эффект повышения реакционной способности алюминия достигается за счет эффекта Ребиндера, определяющего особенности диффузии компонентов эвтектики в жидком состоянии по межзерненным границам алюминия.

Принципиальным отличием данного исследования является выбор в качестве материала для картриджей массивных конструкционных алюминиевых сплавов, подвергшихся специальной обработке Ga-In эвтектикой. Важной особенностью работы является также проведение реакции с водой при стартовой комнатной температуре и нейтральном pH. Выбор в качестве исходных материалов для последующей активирующей обработки конструкционных алюминиевых сплавов связан с тем, что они имеют точный химический состав и известную структуру зерна. Основой процесса активирующей обработки Ga-In эвтектикой является эффект Ребиндера, определяющий особенности взаимодействия жидкой Ga-In эвтектики с массивным образцом. Особенностью использования для активирования Ga-In эвтектики в качестве активатора является формирование на базе исходного алюминиевого сплава наноматериала, в котором компоненты Ga-In эвтектики равномерно

## УД-10

распределены по границам зерен всего объема активированного продукта. Именно это и определяет его высокую реакционную способность.

С помощью методов сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и рентгенофазового анализа с использованием синхротронного излучения (РФА СИ) показано, что компоненты эвтектики Ga-In находятся при этом в жидком состоянии. На рис. 1.1 приведены данные ДСК. На графике наблюдается интенсивный пик, соответствующий температуре плавления Ga-In эвтектики, и небольшой пик, соответствующий температуре плавления металлического In. На микрофотографии скола активированного продукта (рис. 1.2) в межзеренной области наблюдается жидкая фаза, состав которой по данным рентгеновского элементного анализа соответствует составу Ga-In эвтектики.

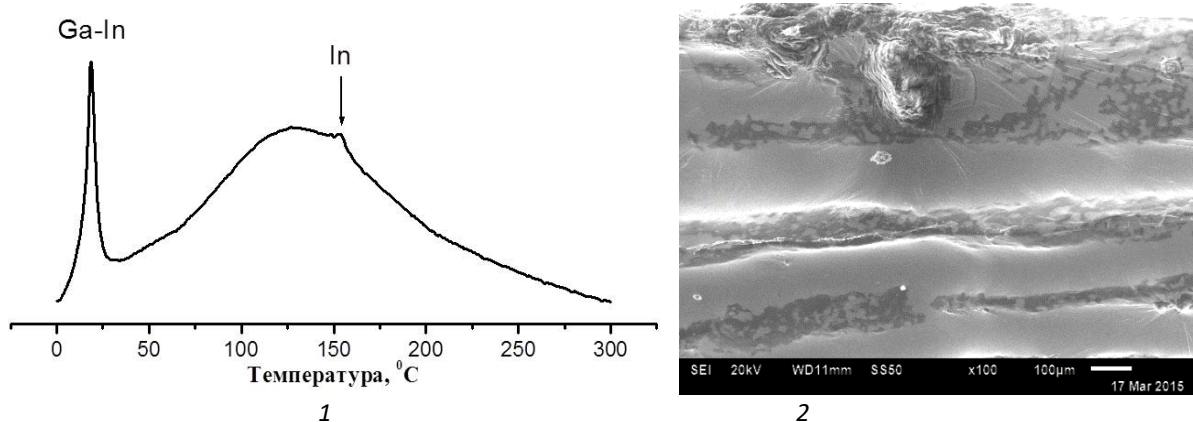


Рис. 1. 1 - данные ДСК; 2 - снимок СЭМ поверхности скола образца активированного продукта.

При длительном хранении активированных образцов во влажной среде происходит окисление компонент эвтектики, жидкая фаза исчезает, образцы становятся неактивны в реакции с водой.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проекты АААА-А21-12101139 0009-1).

## УД-11

### Синтез и исследование свойств поддержек для мембран, полученных из прекерамической бумаги $Al_2O_3$

Кашкаров Е.Б., Кроткевич Д.Г., Пушилина Н.С., Седанова Е.П., Забанов Ж.Г.  
Томский политехнический университет, Томск, Россия  
ebk@tpu.ru

Промышленные экономически эффективные методы производства обычно приводят к получению газообразного водорода низкой чистоты, что затрудняет его дальнейшее использование, например, в топливных элементах [1]. Поэтому для очистки водорода разрабатываются различные мембранные системы. Эффективные высокотемпературные мембраны изготавливаются из тонких слоев металлов на основе палладия или других высокопроницаемых металлов, нанесенных на пористые поддержки [2]. В данной работе проведено изготовление и исследование свойств поддержек для мембран, полученных из прекерамической бумаги на основе  $Al_2O_3$ .

Изготовление поддержек проводилось методом искрового плазменного спекания на установке SPS 10–4 machine в графитовой пресс-форме. Для получения поддержек с различной пористостью варьировалась температура спекания в диапазоне от 1200 до 1400 °С. В процессе спекания контролировались: температура образца, давление прессования, ток, давление в камере и перемещение пуансонов. Анализ фазового состава и кристаллической структуры осуществлялся методом рентгеновской дифракции на дифрактометре Shimadzu XRD 7000S ( $CuK\alpha$  излучение). Анализ дифракционных картин проводился с использованием программы Slev+ и базы данных ICDD PDF-4+. Пористость, кажущаяся плотность образцов измерялись по методу гидростатического взвешивания. Микроструктура поверхности исследовалась с помощью сканирующего электронного микроскопа Vega 3 (TESCAN, Чехия). Проницаемость водорода исследовалась с помощью автоматизированного комплекса Gas Reaction Automated Machine (GRAM).

Согласно рентгеноструктурному анализу, образцы содержат только фазу  $\alpha-Al_2O_3$  с ромбоэдрической кристаллической решеткой с параметрами  $a=4.7603 \text{ \AA}$  и  $c=12.9995 \text{ \AA}$ . Микроструктура поверхности образцов характеризуется наличием продолговатых пор, образованных в том числе при разложении целлюлозных волокон в процессе спекания прекерамических бумаг. При температурах спекания 1200 и 1300 °С наблюдается образование и рост «шеек» на месте контактов между частицами порошкового наполнителя. Увеличение температуры спекания до 1400 °С приводит к образованию крупных агломератов  $Al_2O_3$  неправильной формы, наблюдается уплотнение исследуемых образцов. Открытая пористость для образцов, полученных при температурах спекания 1200 и 1300 °С составляет 38 и 37,3 % от общей пористости образцов. Увеличение температуры спекания до 1400 °С способствует уплотнению образцов и снижению открытой пористости до 0,4 % от общей пористости образцов.

Результаты испытания на водородопроницаемость поддержек для мембран, изготовленных из прекерамической бумаги  $Al_2O_3$ , представлены на рисунке 1. Установлено,

## УД-11

что образцы спекаемые при температуре 1400 °С практически не пропускают водород. Снижение температуры спекания и, как следствие, увеличение пористости образцов приводит к росту водородной проницаемости образцов на несколько порядков. Увеличение давления в диапазоне от 0,1 до 0,5 МПа приводит к росту потока водорода через образцы из-за увеличения движущей силы проникновения водорода.

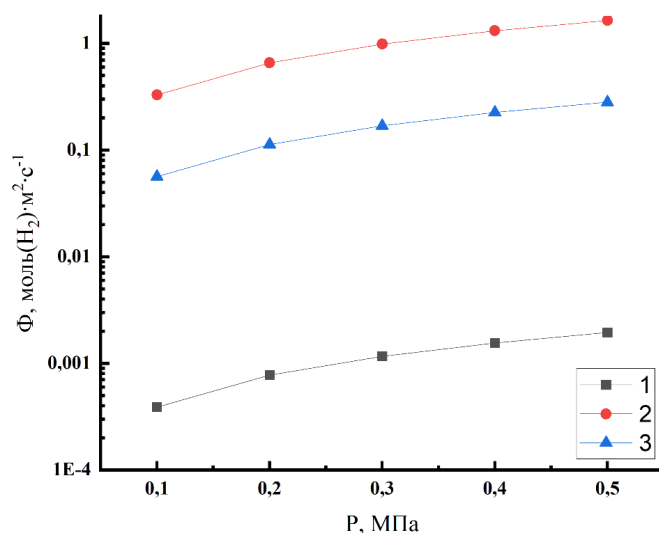


Рис. 1. Поток водорода через образцы, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученные из прекерамической бумаги, при различных температурах спекания: (1) 1400 °С, (2) 1200 °С, (3) 1300 °С

Таким образом, на основе результатов исследований микроструктуры, пористости и водородопроницаемости, оптимальной температурой изготовления поддержек для мембран из прекерамических бумаг состава Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> для получения пористой керамики была выбрана температура 1200 °С.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного задания в рамках научного проекта № FSWW-2021-0017.

### Литература:

- [1] Neha P., Madhu A., Karishma M., Yogendra S. A review on types, fabrication and support material of hydrogen separation membrane // Mat.Today: Proc. 2020. №28. P. 1386-1391.
- [2] Bernardo G., Araújo T., da Silva Lopes T., Sousa J., Mendes A. Recent advances in membrane technologies for hydrogen purification // Int. J. Hydrog. Energy. 2020. Т. 45. №. 12. P. 7313-7338.

## УД-12

### Варьирование адсорбционной селективности цеолита X для смесей $H_2/CH_4/CO$ методом катионного обмена

Мельгунов М.С.<sup>1</sup>, Леонова А.А.<sup>1</sup>, Аюпов А.Б.<sup>1</sup>, Гренев И.В.<sup>1</sup>, Потемкин Д.И.<sup>1</sup>, Рубанов А.Е.<sup>2</sup>

1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

2 – ООО «СКАТЗ», Салават, Россия

*max@catalysis.ru*

Конверсия природного газа (ПГ) является одним из основных способов крупнотоннажного получения синтез-газа – наиболее доступного источника водорода. Характерный состав синтез-газа после паровой конверсии ПГ включает 60-70%  $H_2$ , 15-20%  $CO_2$ , 1,5-2%( $CO+CH_4$ ), остальное – пары  $H_2O$  и примеси в следовых количествах. Выделение водорода из такой смеси обычно проводят методом короткоциклового адсорбции. Пары  $H_2O$  и  $CO_2$  легко отделяются на мезопористых осушителях (например, на основе  $Al_2O_3$  и углерода). Наибольшую сложность представляет собой удаление  $CO$  и  $CH_4$ . Молекулы  $CO$  склонны к электростатическим взаимодействиям с адсорбентами, в то время как  $CH_4$  не имеет достаточно сильных мультипольных моментов, но из-за большего размера относительно  $CO$  проявляет более выраженные дисперсионные взаимодействия. Из-за этой особенности для одновременного эффективного удаления  $CO$  и  $CH_4$  требуется наличие в адсорбционной колонне адсорбентов двух типов: аффинного  $CO$  и аффинного  $CH_4$ , что усложняет технологический процесс. В связи с этим, разработка адсорбента, одинаково аффинного обоим газам, является актуальной задачей для повышения эффективности получения чистого  $H_2$ .

В работе обсуждается возможность регулирования адсорбционной селективности цеолита X по отношению к  $CO$  и  $CH_4$  путём проведения частичного катионного обмена Na, склонного к электростатическим взаимодействиям на более крупные катионы, склонные к дисперсионным взаимодействиям. В качестве примера, на Рис. 1. приведены значения адсорбционной селективности, рассчитанные в модели IAST при варьировании степени обмена Na на Cs.

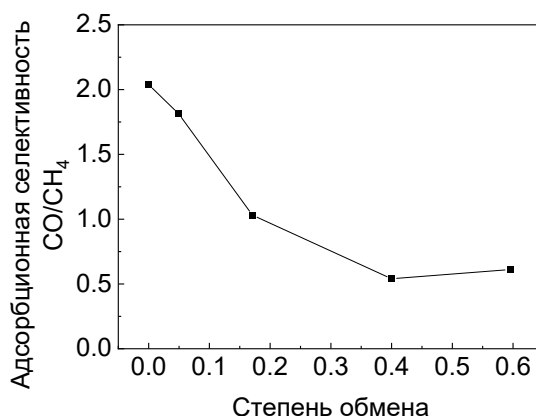


Рис. 1. Адсорбционная селективность цеолита Na,Cs-X по отношению к  $CO$  и  $CH_4$ .

Значения селективности, близкие 1.0 позволяют одинаково эффективно удалять оба газа из смеси с водородом, что позволяет решить поставленную задачу.

**Благодарности:** Работа выполнена в рамках НТИ «Водород как основа низкоуглеродной экономики».



## УД-13

### Технологии получения порошковых и керамических материалов на основе диоксида циркония для электрохимических устройств водородной энергетики

Машковцев М.А.<sup>1,2</sup>, Поливода Д.О.<sup>1</sup>, Жиренкина Н.В.<sup>2</sup>

*1 – Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия*

*2 – Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия*

*m.a.mashkovtcev@urfu.ru*

Одной из задач в рамках развития водородной энергетики является создание материалов, пригодных для использования в качестве компонентов высокотемпературных электрохимических устройств, а также разработка технологий их получения. Материалы на основе диоксида циркония входят в состав различной функциональной керамики, в том числе, стабилизированный оксидом иттрия оксид циркония используется в качестве электролита и электродных материалов высокотемпературных твердооксидных топливных элементов, высокотемпературных твердооксидных электролизеров, термобарьерных и термозащитных покрытий, механически стойкой, коррозионностойкой и биосовместимой керамики. Вследствие высокой температуры плавления, формирование изделий из материалов на основе диоксида циркония происходит преимущественно при использовании методов порошковой металлургии, аддитивных технологий, а также газотермического напыления. Особенности формирования конечных изделий при использовании описанных методов определяют необходимость использования узкодисперсных порошковых материалов различного размера. Помимо этого, важными требованиями, предъявляемыми к функциональным материалам на основе диоксида циркония, являются высокие удельная поверхность и пористость. Несмотря на многообразие существующих промышленных методов получения порошковых неорганических материалов, большинство из них не обеспечивают возможность получения гидроксосоединений с регулируемыми свойствами, в первую очередь, размером частиц, удельной поверхности и пористостью.

В настоящей работе выполнено комплексное исследование процессов образования и агрегирования частиц гидратированного оксида циркония в условиях контролируемого двухструйного осаждения, а также осуществлена разработка на его основе новых подходов для получения функциональных порошковых материалов с улучшенными свойствами.

## УД-14

### Микроструктура и водородная проницаемость высокоэнтропийных сплавов Nb-Ni-Ti-Zr-Co

Кашкаров Е.Б., Копцев М., Гусев К.С., Сыртанов М.С.  
Томский политехнический университет, Томск, Россия  
ebk@tpu.ru

Одним из наиболее эффективных способов разделения и очистки водорода является технология мембранного разделения, которая имеет преимущества низких эксплуатационных расходов, минимального количества операций и низкого энергопотребления [1,2]. Мембраны на основе Pd с гранецентрированной кубической (ГЦК) структурой решетки обладают способностью диссоциировать и растворять молекулярный водород и, таким образом, демонстрируют превосходные свойства проницаемости для H<sub>2</sub>. Однако высокая стоимость Pd заставляет исследователей постоянно искать композиционные мембраны или альтернативные эффективные мембранные материалы. Металлы V группы (V, Nb, Ta) с более открытой объемно-центрированной кубической (ОЦК) решеткой более проницаемы для водорода. Они являются многообещающими материалами-кандидатами для водородопроницаемых мембран. Высокоэнтропийный сплав NbNiTiCoZr был выбран для испытания на водородопроницаемость. Этот высокоэнтропийный сплав имеет 2 (ОЦК) решетки. Изучение водородопроницаемости этого сплава поможет в создании мембраны с высокой проницаемостью.

Образцы синтезировались из металлических порошков Nb, Ni, Ti, Zr, Co. Чистота порошков составляет 99,8%. Полученный порошок перемешивали в шаровой мельнице для равномерного распределения элементов в порошке. Образцы отжигали в вакууме при 800°C в течение 10 часов. Полученные слитки разрезали на диски диаметром 10 мм и толщиной 0,7 мм. Диски шлифовали SiC-бумагой с размером зерна 5 мкм. Исследование фазового состава высокоэнтропийных сплавов осуществлялось методом рентгеноструктурного анализа на дифрактометре Shimadzu XRD 7000S. Микроструктуру и элементный состав образцов анализировали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе Vega 3 (Tescan, Чехия) с приставкой для энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии.

На рисунке 1 показаны СЭМ изображения и соответствующие ЭДС карты высокоэнтропийных сплавов. Для эквимольного образца Nb<sub>20</sub>Ni<sub>20</sub>Ti<sub>20</sub>Zr<sub>20</sub>Co<sub>20</sub> (рисунок 1, б) видны две основные области с различным контрастом: светло-серая контрастная Nb богатая ОЦК фаза (область 5) с глобулярной и дендритной структурой и темно-серая контрастная - (Nb, Ni, Ti, Zr, Co) ОЦК фаза (область 4). Микроструктура неэквимольного высокоэнтропийного сплава Nb<sub>14</sub>Ni<sub>20</sub>Ti<sub>15</sub>Zr<sub>30</sub>Co<sub>20</sub> (рисунок 1, а) представлена тёмно-серой матрицей, состоящей из фаз B2 - Ni (Ti, Zr) и B2 - CoZr. Однако также были обнаружены «овраги», края которых представлены светло-серой Nb-богатой ОЦК фазой (область 3). Микроструктура сплава Nb<sub>74</sub>Ni<sub>6</sub>Ti<sub>9</sub>Zr<sub>5</sub>Co<sub>6</sub> (рисунок 1, в) представлена практически сплошной светло-серой Nb-богатой ОЦК-фазой с дендритной структурой (области 6 и 9) ввиду большой концентрации Nb. Данная

## УД-14

фаза встроена в тёмно-серую контрастную матрицу, состоящую из фаз B2 - Ni (Ti, Zr), B2 - CoZr и ZrNi.

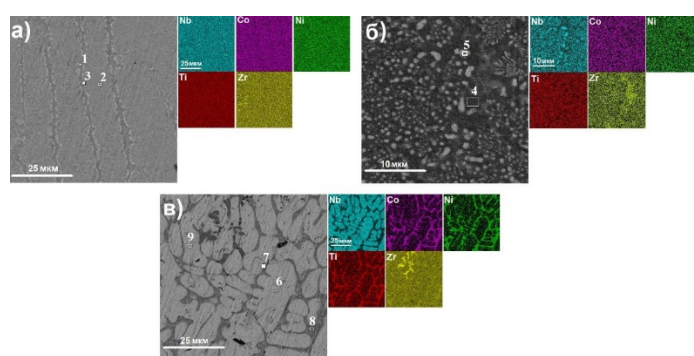


Рис. 1. СЭМ изображения ВЭС и соответствующие им ЭДС карты: (а)  $Nb_{14}Ni_{20}Ti_{15}Zr_{30}Co_{20}$ , (б)  $Nb_{20}Ni_{20}Ti_{20}Zr_{20}Co_{20}$ , (в)  $Nb_{74}Ni_6Ti_9Zr_5Co_6$

На рисунке 2 представлена кривая проницаемости для эквимольного ВЭС. Для анализа влияния температуры построен график Аррениуса по данным линейной аппроксимации скорости проницаемости от обратной зависимости температуры. Энергия активации эквимольного высокоэнтропийного сплава  $Nb_{20}Ni_{20}Ti_{20}Co_{20}Zr_{20}$  составила 30 кДж/моль.

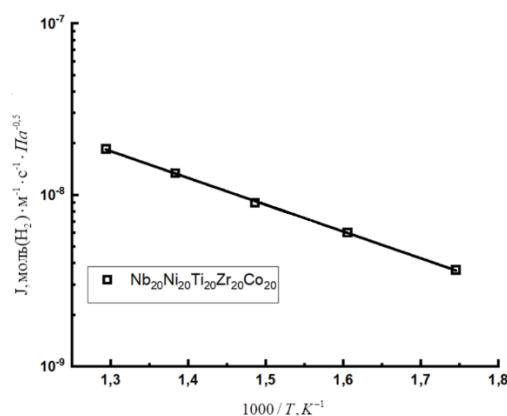


Рис. 2. Водородная проницаемость ВЭС

Таким образом, по результатам испытаний было выявлено, что в эквимольном сплаве  $Nb_{20}Ni_{20}Ti_{20}Zr_{20}Co_{20}$  формируется мелкозернистая микроструктура с ОЦК фазами (Nb, Ni, Ti, Zr, Co) и Nb (Ni, Ti, Zr, Co), а более крупнозернистая дендритная микроструктура с обогащенными Nb фазами Nb (Ni, Ti, Co), B2 – Ni (Ti, Zr), B2 – CoZr и ZrNi представлена в сплаве  $Nb_{74}Ni_6Ti_9Zr_5Co_6$ . Также Сплав  $Nb_{20}Ni_{20}Ti_{20}Zr_{20}Co_{20}$  демонстрирует низкую энергию актив и высокую проницаемость при температурах 300–350 °С, а также высокую устойчивость к водородному охрупчиванию.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного задания в рамках научного проекта № FSWW-2021-0017.

### Литература:

- [1] Ockwig N.W., Nenoff, T.M. Membranes for Hydrogen Separation // Chem. Rev. 2007. Vol. 107. P. 4078–4110.
- [2] Dolan M.D. Non-Pd BCC Alloy Membranes for Industrial Hydrogen Separation // J. Membr. Sci. 2010. Vol. 362. P. 12–28.

## УД-15

### Получение полиолов путем гидролиза-гидрогенолиза растительного сырья на Мо-Ni-содержащих катализаторах

Громов Н.В.<sup>1</sup>, Болтенков В.В.<sup>1</sup>, Медведева Т.Б.<sup>1</sup>, Огородникова О.Л.<sup>1</sup>, Маганов Р.Н.<sup>2</sup>,  
Шамсуллин А.И.<sup>2</sup>, Пармон В.Н.<sup>1</sup>

1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

2 - Центр технологического развития ПАО «Татнефть» им В.Д. Шашина, Альметьевск,  
Россия

*gromov@catalysis.ru*

Низшие полиолы (диолы), этиленгликоль (ЭГ) и 1,2-пропиленгликоль (1,2-ПГ, ПГ) являются ценными продуктами химической промышленности, находящими применение в различных областях современной индустрии. Важнейшими направлениями использования ЭГ и 1,2-ПГ являются производство полимеров, эфирных смол, антифризов и гидравлических жидкостей. 1,2-ПГ применяются в пищевой, парфюмерной и фармацевтической отраслях промышленности. В настоящее время основная часть ЭГ и ПГ получают путем гидратации алкенов, однако перспективным источником сырья является углеводсодержащая возобновляемая биомасса. Использование растительного сырья и водорода полученного из возобновляемых источников в процессе гидролиза-гидрогенолиза соответствует национальной стратегии перехода на углеродно-нейтральную экономику.

В качестве катализаторов гидролиза-гидрогенолиза растительной биомассы могут быть использованы как двухкомпонентные каталитические системы [1] так и однокомпонентные бифункциональные [2], сочетающие в своем составе кислотно-основные и металлические центры. Анализ литературных данных показал, что перспективными катализаторами превращения углеводсодержащего сырья представляются Мо-Ni-содержащие каталитические системы [3, 4].

Целью исследования является разработка методов получения низших полиолов (этиленгликоля и 1,2-пропиленгликоля) путем гидролиза-гидрогенолиза углеводсодержащего растительного сырья в присутствии Мо-Ni-катализаторов. Для достижения данной цели выполнялись следующие задачи:

1. Синтез монометаллических (оксид молибдена или никель) и биметаллических (оксид молибдена, допированный оксидом вольфрама, Си или Ni) катализаторов на носителе углеродного материала Сибунит-3 или оксидного материала  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и исследование их набором физико-химических методов;
2. Испытание синтезированных катализаторов в процессе гидролиза-гидрогенолиза полисахаридов (целлюлоза, крахмал) и глюкозы в условиях «холодной» загрузки в статичном реакторе в составе одно- или двухкомпонентных каталитических систем;
3. Изучение катализаторов в гидролизе-гидрогенолизе растительного углеводсодержащего сырья в ЭГ и 1,2-ПГ в проточном реакторе.

Моно- и биметаллические Мо-содержащие катализаторы, закрепленные на носителе Сибунит-3 (фракция 0,25-0,5 мм) или  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (фракция <0.5 мм), были приготовлены путем

## УД-15

последовательного нанесения  $\text{MoO}_3$  (12-15 мас.%),  $\text{WO}_3$  (3 мас.%),  $\text{Cu}$  (3-9 мас.%) и  $\text{Ni}$  (3-9 мас.%) методом пропитки по влагоемкости из растворов молибдата аммония, вольфрамовой кислоты, нитрата меди и нитрата никеля, соответственно. Катализаторы обрабатывают в токе водорода или инертной атмосфере ( $\text{Ar}$  или  $\text{N}_2$ ) при температурах 350-500 °С в течение 3 ч (скорость нагрева 2°С/мин) и хранят в атмосфере аргона.

Наибольшую активность в образовании диолов (выход 192 мг/г<sub>гл</sub>) в реакции гидролиза-гидрогенолиза глюкозы проявил биметаллический бикомпонентный катализатор 15% $\text{MoO}_3$ -3% $\text{Ni/Sib-3}$  + 9% $\text{Ni/Sib-3}$  (рис. 1). Основными продуктами реакции являются сорбитол (выход 301 мг/г<sub>гл</sub>), ЭГ (выход 103 мг/г<sub>гл</sub>), 1,2-ПГ (выход 89 мг/г<sub>гл</sub>). Биметаллический катализатор 15% $\text{MoO}_3$ -3% $\text{Ni/Sib-3}$  без дополнительного введения монометаллического катализатора 9% $\text{Ni/Sib-3}$  оказался малоактивным в образовании диолов. Введение допирующих компонентов (Оксид вольфрама или  $\text{Cu}$ ), приводит к увеличению выхода 1,2-ПГ.

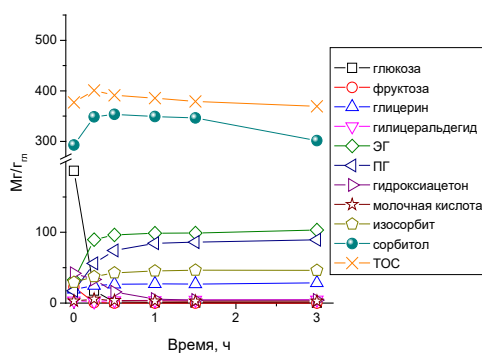


Рис. 1. Кинетические кривые накопления продуктов в ходе гидрогенолиза глюкозы на 15% $\text{MoO}_3$ -3% $\text{Ni/Sib-3}$  + 9% $\text{Ni/Sib-3}$

Эффективность процесса в отношении типа использованного субстрата для биметаллического двухкомпонентного катализатора 15% $\text{MoO}_3$ -3% $\text{Ni/Sib-3}$  + 9% $\text{Ni/Sib-3}$  увеличивается в ряду: целлюлоза (выход диолов 146 мг/г<sub>гл</sub>) < крахмал (выход диолов 188 мг/г<sub>гл</sub>) < глюкоза (выход диолов 192 мг/г<sub>гл</sub>).

Биметаллический катализатор 15% $\text{MoO}_3$ -3% $\text{Ni/Sib-3}$  в составе двухкомпонентной каталитической системы с 9% $\text{Ni/Sib-3}$  (фр. 0,25-0,5 мм) был протестирован в реакции гидролиза/гидрогенолиза в проточной установке. За время протекания реакции конверсия субстрата (глюкозы) незначительно снижалась с 98 % (на 20 мин. реакции) до 94 % (на 2,5 часа реакции) при одновременном росте селективности диолов с 13 до 17%.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке программы Центра НТИ «Водород как основа низкоуглеродной экономики».

### Литература:

- [1] ZhaoG., ZhengM., SunR., TaiZ., PangJ., WangA., WangX., ZhangT. // *AIChEJournal*. 2017. V. 63. N. 6. P. 2072-2080.
- [2] JiN., ZhangT., ZhengM., WangA., WangH., WangX., ShuY., StottlemeyerA.L. // *CatalysisToday*. 2009. V. 147. P. 77-85.
- [3] KiraliA. A., SreekantanaS., MarimuthuB. // *NewJ. Chem*. 2020 V. 44. P. 15958-15965.
- [4] SreekantanS., KiraliA. A., MarimuthuB. // *Sust. Energy Fuels*. 2022. V. 6. P. 3681-3689.

## УД-16

### Разработка методов аттестации катодных материалов для микротрубчатых твердооксидных топливных элементов

Попов М.П.<sup>1</sup>, Гонгола М.И.<sup>1,2</sup>, Гуськов Р.Д.<sup>1</sup>, Ковалев И.В.<sup>1</sup>, Чижик С.А.<sup>1</sup>, Немудрый А.П.<sup>1</sup>

1 – Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия

2 – Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,

Новосибирск, Россия

popov@solid.nsc.ru

Изучение свойств нестехиометрических оксидов  $ABO_{3-\delta}$  со смешанной ионной и электронной проводимостью (СИЭП) уже несколько десятилетий является актуальной задачей для химии твердого тела и материаловедения. Высокая подвижность кислорода в таких веществах в сочетании с их электронной проводимостью делает их чрезвычайно привлекательными для использования в твердооксидных топливных элементах. В связи с этим изучение механизма и кинетики кислородного обмена между СИЭП оксидами и газовой фазой привлекает внимание многих исследователей [1–3].

Ключевой особенностью СИЭП оксидов является их способность существовать в широком диапазоне кислородной нестехиометрии  $\delta$  в зависимости от температуры и парциального давления кислорода. Широкий диапазон стабильности, упрощающий применимость оксидов в различных условиях, в то же время усложняет понимание их свойств, необходимых для возможности дальнейшего повышения их эффективности.

Изучение СИЭП оксидов обычно подразумевают, что они являются веществами, имеющими определенную кислородную стехиометрию. Такой подход является традиционным для случая слабой нестехиометрии у веществ с почти стехиометрическим составом. В химии широко используется понятие гомологов — ряд сходных по структуре веществ, свойства которых систематически меняются со структурой. Определяемые таким образом гомологичные ряды, очевидно, дискретны по составу. Мы предлагаем расширить традиционное понятие дискретных гомологических рядов, рассматривая нестехиометрические оксиды как ряд гомологов, которые непрерывны по  $\delta$  ( $\delta$ -гомологи). Как и в случае с традиционными гомологическими рядами, корреляции между различными свойствами (константами скорости реакции, энергией реакции Гиббса, характеристиками электронной структуры) оксидов с различными  $\delta$  могут быть изучены для выявления возможных линейных соотношений свободной энергии (LFER), хорошо известные для классических гомологичных рядов. Наши исследования сосредоточены на поиске корреляции между тремя характеристиками, которые изменяются вместе с  $\delta$ : равновесным химическим потенциалом кислорода в оксиде  $\mu_{O_2}$ , равновесной реакцией кислородного обмена  $R_0$  (энергией активации Гиббса  $R_0$ ) и электронной структурой (полупроводниковой или металлоподобной, плотность состояний - DoS на уровне Ферми). Разработаны новые экспериментальные методики изучения непрерывных зависимостей термодинамических [4] и кинетических [5-7] свойств СИЭП оксидов от  $\delta$ .

## УД-16

Разработанная установка и методика позволяет проводить анализ транспортных характеристик электродных материалов в экспресс режиме, что может быть применено для сравнительных тестов широкого ряда соединений.

В настоящей работе обобщены результаты изучения кинетики кислородного обмена, полученные по оксиду  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.75}Fe_{0.2}Mo_{0.05}O_{3-\delta}$  (BSCFM5) - перспективного катодного материала ТОТЭ. Проведена сборка МТ ТОТЭ с катодом BSCFM5, изучены вольтамперные характеристики топливного элемента.

**Благодарности:** Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-73-10200, <https://rscf.ru/project/22-73-10200/>

### Литература:

- [1] S.A. Chizhik, S.F. Bychkov, B.V. Voloshin, M.P. Popov, A.P. Nemudry Development of the Crank's diffusion model for the case of material-gas feedback regime in gas flow reactors. Advanced methodology of oxygen partial pressure relaxation for the kinetics of oxygen exchange in nonstoichiometric oxides // Chemical Engineering Journal, 2021. Vol. 420
- [1] J. Yoo, C.-Y. Yoo, J.-H. Yu, A.J. Jacobson, J. Am. Ceram. Soc. 100 (2017) 2690-2699.
- [2] B. Bulfin, J. Vieten, S. Richter, J.M. Naik, G.R. Patzke, M. Roeb, C. Sattler, A. Steinfeld, Phys. Chem. Chem. Phys. 22 (2020) 2466-2474.
- [3] H. Ikeda, S. Nikata, E. Hirakawa, A. Tsuchida, N. Miura, Chem. Eng. Sci. 147 (2016) 166-172.
- [4] I. Starkov, S. Bychkov, A. Matvienko, A. Nemudry, Phys. Chem. Chem. Phys. 16 (2014) 5527-5535
- [5] S. F. Bychkov, I. I. Gainutdinov, S. A. Chizhik, A. P. Nemudry, Solid State Ionics, 2018, 320, 297-304.
- [6] S.A. Chizhik, A.P. Nemudry, Phys. Chem. Chem. Phys. 20 (2018) 18447-18454.
- [7] S.A. Chizhik, S.F. Bychkov, M.P. Popov, A.P. Nemudry, Chem. Eng. J. 371 (2019) 319-326

## УД-17

### Структура и кислородный состав La- или Nd-замещенных $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ в условиях, приближенных к рабочим для катода среднетемпературного твердооксидного топливного элемента

Мищенко Д.Д.<sup>1,2</sup>, Арапова М.В.<sup>3</sup>, Беспалко Ю.Н.<sup>3</sup>, Винокуров З.С.<sup>1</sup>, Шмаков А.Н.<sup>1,2</sup>

1 – ЦКП «СКИФ» ИК СО РАН, Кольцово, Россия

2 – Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

3 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

q14999@yandex.ru

Твердооксидный топливный элемент (ТОТЭ) является перспективным устройством генерации электрической и тепловой энергии посредством электрохимической реакции напрямую между окислителем и топливом без стадии сгорания топлива. Преимуществами ТОТЭ являются: высокий теоретический КПД, нахождение всех элементов в твердом состоянии, гибкость в выборе топлива, невысокий уровень выброса парниковых газов [1]. Однако для повсеместного внедрения технологии необходимо добиться снижения рабочих температур элемента с 800-1000 °С до 500-700 °С, т.н. среднетемпературного диапазона (СТ), чтобы снизить стоимость компонентов и обеспечить долговечность [2]. Основным препятствием на пути использования СТ-ТОТЭ является возрастание поляризационных потерь на катоде при понижении температуры, связанных с процессом восстановления кислорода [3]. Уменьшение поляризационных потерь возможно при использовании материалов, обладающих высокими уровнями смешанной ионно-электронной проводимости (СИЭП) в СТ диапазоне, т.к. они позволяют происходить процессу восстановления кислорода не только на трехфазной границе катод-электрод-окислитель, а на всей поверхности катода [4].

Высокими уровнями СИЭП в СТ диапазоне обладают слоистые перовскитоподобные структуры, т.н. фазы Раддлсдена-Поппера, а именно, никелаты редкоземельных элементов с общей формулой  $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ). Высокие уровни СИЭП для этих соединений обусловлены их способностью накапливать высокоподвижный междуузельный кислород ( $\delta$ ).

Наилучшие характеристики показывают ячейки СТ-ТОТЭ с катодами на основе  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ , однако данное соединение термически нестабильно в рабочих условиях СТ-ТОТЭ.  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  и  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  обладают лучшей термической стабильностью, но худшими электрохимическими характеристиками в ячейках СТ-ТОТЭ [5], поэтому перспективным подходом может быть допирование  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  катионами La или Nd для улучшения термической устойчивости с сохранением улучшенных характеристик.

В данной работе были синтезированы  $\text{Pr}_{2-x}\text{Ln}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$ ;  $x = 0, 0.5, 1$ ) методом Пекини. Синтезированные образцы были изучены методом рентгеновской дифракции поликристаллов на лабораторном дифрактометре Bruker D8 Advance (Германия), а также в режиме *in situ* в условиях приближенных к рабочим для катода СТ-ТОТЭ с использованием синхротронного излучения на станции «Прецизионная дифрактометрия – 2» накопителя электронов ВЭПП-3 ИЯФ СО РАН [6]. Эксперименты заключались в термоциклировании образцов 30-700-30 °С, 10 °С/мин. последовательно сначала в потоке He (100 мл/мин), затем



## УД-17

в потоке синтетического воздуха (80 мл/мин. He + 20 мл/мин O<sub>2</sub>). Контроль состава газовой смеси осуществлялся с помощью масс-спектрометра SRS UGA-100 (США).

В ходе дифракционных экспериментов была обнаружена фазовая неоднородность образцов, выражающаяся в наличие как минимум двух фаз с одним структурным типом, но с немного различающимися параметрами элементарной ячейки и температурой обратимого фазового перехода (пр. гр.  $Fmmm \leftrightarrow I4/mmm$ ). Также была обнаружена потеря кристалличности образца PrNdNiO<sub>4+δ</sub> при нагревании в атмосфере гелия, сопровождающаяся выделением газов H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO, CO<sub>2</sub> по данным масс-спектрометрии, обратимая при последующем нагревании образца в воздушной атмосфере. Дальнейшее нагревание образца в гелии после восстановления кристалличности на воздухе к еще одной потери кристалличности не приводило.

Так как многие свойства данных соединений связаны с их кислородным сверхстехиометрическим составом (количеством междуузельного кислорода), схема *in situ* рентгенодифракционного эксперимента была воспроизведена при проведении ТГ/ДСК измерений с использованием ТГ/ДСК анализатора NETZSCH STA 409 PC (Германия) для корреляции наблюдаемых структурных особенностей с изменением кислородной стехиометрии образцов. Были обнаружены эндо- (экзо-) термические пики ДСК при нагревании (охлаждении) образцов в районе обратимого фазового перехода, сопровождавшиеся ускоренной потерей (набором) кислорода в воздушной атмосфере.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке программы Приоритет-2030.

### Литература:

[1] Kendall K. Introduction to SOFCs//High-Temperature Solid Oxide Fuel Cells for the 21st Century. – Elsevier, 2016. – P. 1-24.

[2] Shao Z., Tadé M.O. Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Green Chemistry and Sustainable Technology. – Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2016.

[3] Ascolani-Yael J., Montenegro-Hernández A., Garcés D., Liu Q., Wang H., Yakal-Kremski K., Barnett S., Moggi L. The oxygen reduction reaction in solid oxide fuel cells: from kinetic parameters measurements to electrode design//Journal of Physics: Energy, 2020, T. 2, N 4, C. 042004.

[4] Yang G., Su C., Shi H., Zhu Y., Song Y., Zhou W., Shao Z. Toward Reducing the Operation Temperature of Solid Oxide Fuel Cells: Our Past 15 Years of Efforts in Cathode Development//Energy & Fuels, 2020, Vol. 34, No. 12, P. 15169-15194.

[5] Tarutin A.P., Lyagaeva J.G., Medvedev D.A., Bi L., Yaremchenko A.A. Recent advances in layered Ln<sub>2</sub>NiO<sub>4+δ</sub> nickelates: fundamentals and prospects of their applications in protonic ceramic fuel and electrolysis cells//Journal of Materials Chemistry A, 2021, Vol. 9, P. 154-195.

[6] Piminov P.A., Baranov G.N., Bogomyagkov A.V., Berkaev D.E., Borin V.M., Dorokhov V.L., Karnaev S.E., Kiselev V.A., Levichev E.B., Meshkov O.I., Mishnev S.I., Nikitin S.A., Nikolaev I.B., Sinyatkin S.V., Vobly P.D., Zolotarev K.V., Zhuravlev A.N. Synchrotron Radiation Research and Application at VEPP-4//Physics Procedia, 2016, Vol. 84, P. 19-26.

## УД-18

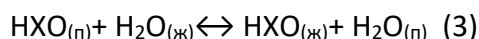
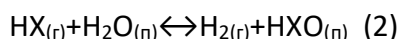
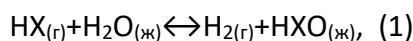
### Методы повышения эффективности химического изотопного обмена водорода с водой в контактных устройствах мембранного типа

Вораксо И.А., Чеботов А.Ю., Растунова И.Л., Орехов А.В., Попов А.С.

*ФГБОУ ВО РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия*

*vorakso.i.a@muctr.ru*

Традиционно химический изотопный обмен (ХИО) между водородом и водой (1) проводят в насадочных вертикальных колоннах с послойной или смешанной загрузкой гидрофобного катализатора и гидрофильной насадки. Однако, такие колонны обладают низкой пропускной способностью ввиду нарушения гидродинамики процесса из-за наличия гидрофобного катализатора [1]. Ранее в РХТУ им. Д.И. Менделеева было разработано альтернативное контактное устройство мембранного типа (КУМТ), где катализатор пространственно отделён от потока жидкой воды полимерной мембраной, непроницаемой для газа и проницаемой для воды [2].



где X – тяжёлый изотоп водорода (дейтерий D или тритий T).

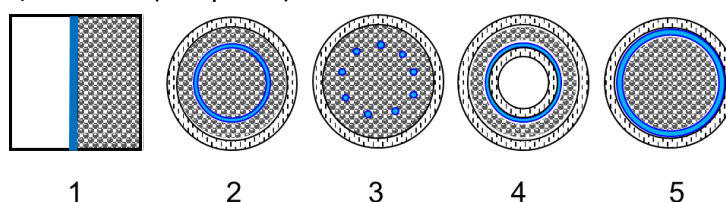
При такой организации процесса реакция каталитического изотопного обмена (КИО) между молекулярным водородом и парами воды (2) идёт на активных центрах катализатора, а реакция фазового изотопного обмена (ФИО) между жидкой водой и её парами (3) – на поверхности мембраны. Причём эти реакции идут параллельно по всей длине КУМТ, а не по очереди, как в колоннах с послойной загрузкой. Также ввиду отсутствия контакта жидкой воды с катализатором, такие устройства обладают гораздо большей пропускной способностью и не требуют использования гидрофобного катализатора.

При наличии активного катализатора эффективность массообмена в КУМТ определяется его мембраной и гидродинамикой парогазового потока (конструкцией мембранного контактного устройства) [3]. Следовательно, для улучшения массообменных характеристик ХИО необходимо решить 2 задачи: использовать мембраны с большей проницаемостью по воде (без серьёзной потери прочностных характеристик и непроницаемости по газу) и создать такую конструкцию КУМТ, обеспечивающую снижение влияния продольного перемешивания в каталитическом пространстве устройства.

Для решения первой задачи были проведены исследования проницаемости по воде мембран типа Nafion различной толщины и страны производства: МФ-4СК (плоская, 250 мкм), Nafion 212 (плоская, 50,8 мкм), Nafion 117 (плоская, 183 мкм) и ТФ-4СК (трубчатая, 150 мкм). Среди плоских мембран наибольшей проницаемостью обладает наиболее тонкая мембрана Nafion 212 (в H<sup>+</sup>-форме её проницаемость примерно в 3-6 раз больше по сравнению с МФ-4СК). Трубчатая мембрана, в свою очередь обладает в 1,5 раза меньшей проницаемостью по сравнению с МФ-4СК.

## УД-18

Для исследования влияния конструкции на эффективность ХИО в КУМТ были изучены различные конструкции КУМТ (см. рис.1).



1 – КУМТ с плоской мембраной; 2 – спираль по центру корпуса; 3 – несколько параллельно идущих трубок через центр корпуса; 4 – спираль накручена вокруг внутренней трубки корпуса; 5- спираль прижата к трубке корпуса

Рис. 1. Принципиальные схемы расположения мембран в КУМТ с трубчатыми мембранами

Таблица 1. Сравнение массообменных характеристик в различных КУМТ при 333 К, 0,1 МПа и мольном соотношении потоков 1

КУМТ с плоской мембраной					КУМТ с трубчатыми мембранами				
		МФ–4СК [3]		Nafion–212		КУМТ-Х (рис. 1. 2)		КУМТ-Х-MINI (рис. 1. 5)	
Масса, г		1215				46,1		28,3	
Внутр. объём, см <sup>3</sup>		25				16,1		5,8	
G <sub>H2</sub> , нл/ч	ЧТСР	K <sub>оу</sub> *10 <sup>3</sup> , м/с	ЧТСР	K <sub>оу</sub> *10 <sup>3</sup> , м/с	ЧТСР	K <sub>оу</sub> *10 <sup>3</sup> , м/с	ЧТСР	K <sub>оу</sub> *10 <sup>3</sup> , м/с	
40	0,45	3,08±0,11	0,60	4,24±0,36	0,71	2,47±0,16	0,38	2,22±0,11	
80	0,31	4,27±0,12	0,47	8,51±0,29	0,61	4,47±0,35	0,19	2,65±0,10	

ХИО в КУМТ с трубчатыми мембранами обладает лучшими значениями массообменных характеристик при меньших массогабаритных параметрах по сравнению с КУМТ с плоской мембраной, несмотря на меньшие значения проницаемости для трубчатых мембран. При тех же условиях в КУМТ с трубчатыми мембранами достигается ещё на 30 % большее значение ЧТСР. Использование в КУМТ более проницаемой мембраны приводит к существенному росту массообменных характеристик ХИО в КУМТ. Также стоит отметить, что проницаемость мембран, а, следовательно, и эффективность ХИО, можно увеличить модификацией ионами металлов с последующей регенерацией раствором азотной кислоты [4].

**Благодарность:** Работа выполнена в рамках программы развития РХТУ им. Д.И. Менделеева «Приоритет 2030».

### Литература:

- [1] Андреев Б.М., Зельвенский Я.Д., Катальников С.Г. Тяжелые изотопы водорода в ядерной технике. М.: ИздАТ, 2000. 344 с.
- [2] Контактное устройство для изотопного обмена водорода или углекислого газа с водой: пат. 2375107 Рос. Федерации. № 2008117569/12; заявл. 06.05.2008; опубл. 10.12.2009.
- [3] Растунова И.Л. Детритизация и иммобилизация низкоактивных тритийсодержащих водных отходов: дис. ... док. техн. наук. М., 2019. 308 с.
- [4] Новрузова Д.Д., Мельникова А.В., Вораксо И.А., Чеботов А.Ю., Растунова И.Л. Исследование проницаемости мембран типа «Nafion» в зависимости от толщины и состояния // Успехи в химии и химической технологии. 2021. Т. XXXV. №9 (244). С.124-126.

## УД-19

### Проблемы оценки жизненного цикла водорода в Российской Федерации

Мозжегорова Ю.В., Коротаяев В.Н., Ильиных Г.В.

*Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Пермь,  
Россия  
korotaev@pstu.ru*

В соответствии с Концепцией развития водородной энергетики Российская Федерация обладает значительными преимуществами для производства водорода за счет наличия высокого потенциала развития «зеленой» энергии (электроэнергии с низкими удельными выбросами углекислого газа, значительного солнечного и ветропотенциала), наличия недозагруженных генерирующих мощностей в Единой энергетической системе РФ, а также возможности строительства новых генерирующих объектов низкоуглеродной энергетики (АЭС, ГЭС, ВИЭ), развитой научно-технической базой в области технологий производства водорода в химической промышленности из ископаемого сырья, атомной энергетики.

Водород является перспективным энергоресурсом с точки зрения декарбонизации промышленности и может быть использован в энергоносителях, таких как топливные элементы, двигатели внутреннего сгорания и газовые турбины, водородные энергетические установки для транспорта и энергетики. Однако, для получения ожидаемого эффекта использования водорода требуется достоверное определение его углеродного следа на протяжении всего жизненного цикла – от добычи сырья до конечного использования с учетом расхода основных ресурсов (электроэнергия, тепло, водопотребление и т.д.). Данная задача может быть успешно решена путем применения методологии оценки жизненного цикла, которая должна быть адаптирована под особенности водородных технологий, а также специфические характеристики их применения в России.

При оценке углеродного следа в процессах использования водорода в энергетических установках должны учитываться цепочки жизненного цикла как самого водорода, так и энергетических установок. Оценка жизненного цикла энергетических установок должна проводиться, начиная с добычи сырья, включать производство оборудования, его запуск и обслуживание и заканчиваться утилизацией после окончания этапа эксплуатации. В качестве данных для оценки жизненного цикла могут применяться первичные данные, полученные путем прямых измерений (расход материалов и топлива) или расчетов на основании прямых измерений, и вторичные данные, полученные любыми способами, отличающимися от способов получения первичных данных (например, данные по электроэнергии, потребляемой при производстве материала).

Однако, при оценке углеродного следа водорода в российских реалиях могут возникнуть проблемы, связанные, в основном, со сложностью получения исходных данных и / или их отсутствием, недостаточной проработкой или отсутствием нормативно-правовых документов. Вследствие чего был проведен анализ ключевых проблем, возникающих при оценке углеродного следа водорода в РФ (табл. 1).

## УД-19

*Табл. 1. Ключевые проблемы оценки углеродного следа на этапах жизненного цикла водорода в РФ*

Этап жизненного цикла	Проблемы	
	Информационные / методологические	Технологические
<b>Добыча ресурсов</b>	- отсутствие данных для производства оборудования по получению электроэнергии (масса оборудования, доля используемых материалов и т.д.); - отсутствие единых общепризнанных региональных коэффициентов по выработке электроэнергии в РФ	- сложность получения данных об удельных затратах ресурсов для производства материалов
<b>Подготовка и получение водорода</b>	- отсутствие данных для производства оборудования по получению водорода; - отсутствие данных для оценки жизненного цикла + специфика российских производств	- ориентированность российских производств на природный газ → более низкие выбросы парниковых газов в сравнении с углем; - сложность получения данных производственного процесса (расход материалов, электроэнергии и т.д.).
<b>Транспортирование и хранение водорода</b>	- отсутствие установленных коэффициентов выбросов парниковых газов для транспортных средств и систем хранения	- сложность получения данных о потерях водорода при транспортировании (в т.ч. с использованием носителей) и хранении
<b>Производство водородных энергоносителей</b>	- отсутствие данных о массе составных элементов оборудования (корпус, камера сгорания, турбина и т.д.), массе используемых материалов и их составе (вид металла, композита, полимера и т.д.), доле вторичных материалов; - отсутствие учета научно-исследовательских и проектных разработок	- специфика российского производства материалов (устаревшие способы производства и оборудование → высокая энергоемкость); - отсутствие учета процессов преобразования конструкционных материалов (литье, ковка, сварка, штамповка и т.д.), технологической оснастки, вспомогательных процессов производства
<b>Работа водородных энергоносителей</b>	- нормативно-правовые и методические основы по оценке выбросов парниковых газов в стадии становления; - отсутствие нормативно-правовых основ и методических документов по оценке жизненного цикла	- отсутствие учета технического обслуживания и ремонта установок (масса и тип расходных материалов / деталей, периодичность замены, продолжительность ремонта и т.д.)

Таким образом, достоверность результатов оценки углеродного следа водорода в РФ в большинстве случаев, связана с качеством исходных данных, отсутствием или низким качеством открытых данных по производственным процессам на этапах жизненного цикла водорода, отсутствием методической и научно-правовой базы для расчетов выбросов парниковых газов и т.д. Для решения данных проблем требуется создание понятной методологии оценки углеродного следа на всех этапах жизненного цикла водорода с учетом специфики применяемых технологий (процессы получения и преобразования материалов, использование ресурсов, вспомогательные процессы производства и пр.), разработка методической и информационной базы с обоснованными данными по материалам, источникам энергии и технологиям, которые могут быть использованы для расчета выбросов парниковых газов.

**Благодарности:** Исследования выполнены при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № FSNM-2023-0004 «Водородная энергетика. Материалы и технология хранения, транспортировки и применения водорода и водородсодержащих смесей»).

## УД-20

### Радиационно-модифицированные протонообменные мембраны для водородовоздушных топливных элементов

Сохорева В.В., Копцев М., Ломов И.В., Терешкина П.О., Олейников Д.Ю.  
*Томский политехнический университет, Томск, Россия*  
*sokhoreva@tpu.ru*

Протонообменные мембраны в топливном элементе (ТЭ) с твердополимерным электролитом выполняют две основные функции: перенос протонов от анода к катоду и разделительную функцию между анодом и катодом. Радиационно-химическое - модифицирование полимерных пленок является перспективной технологией синтеза протонообменных мембран (ПОМ). Метод позволяет вводить функциональные группы в предварительно облученные базовые коммерчески доступные полимеры, путем прививки мономеров с желаемым функционалом с последующим присоединением функциональных групп. Большое влияние на свойства получаемых мембран, оказывает выбор базового полимера, доза облучения, степень прививки мономеров и сульфирование [1].

В данной работе обсуждаются пути синтеза, параметры и контроль полученных ПОМ. В качестве базового материала были выбраны пленки фторсодержащего полимера поливинилиденфторида (ПВДФ) толщиной (20-150) мкм. Образцы были облучены ионами гелия-4, ускоренными до 28 МэВ на циклотроне Р-7М Томского политехнического университета [2]. Мономер стирола прививался в пленки ПВДФ, предварительно облученные (Пост-эффект) на воздухе высокоэнергетическим пучком ионов гелия-4. Облучаемая пленка размещалась под пучком ионов в специально разработанном лентопротяжном устройстве и облучалась дозам (0,5-3 МГр).

Исследовалось влияние различных параметров синтеза ПОМ (поглощенная доза, время реакции, соотношение мономера и растворителей, температура процессе прививочной полимеризации и сульфирования). Для исследования характеристик ПОМ использовался комплекс методов анализа: УФ и ИК спектроскопия, термогравиметрический анализ, электронная спектроскопия, метод ЭПР. Протонная проводимость определялась методом импедансной спектроскопии. Проведена корреляция между степенью прививки и сульфирования с физико- химическими свойствами (водопоглощение, обменная емкость и протонная проводимость). Показано влияние дозы ионов на степень прививки мономера стирола к облученным пленкам ПВДФ. Проведены исследования оптимальных режимов прививки и сульфирования пленок. Оценено влияние растворителей на скорость диффузии стирола в пленки ПВДФ. Проведена оценка степени влагопоглощения и её влияние на величину протонной проводимости радиационно – модифицированных ПОМ.

Ниже в таблице 1. представлены основные характеристик экспериментальных образцов синтезированных ПОМ. Для сравнения приведены некоторые характеристики коммерческого мембранного материала «Нафион» (DuPont, USA)

## УД-20

Таблица 1. Основные характеристики модифицированной ПОМ

	L, мкм	I, А	R <sub>g</sub> , %	R <sub>s</sub> , %	W, %	ОЕ, мг·экв/г	Θ, град.	σ, См/см
ПВДФ(0,1 МГр)	50	4	20	18	60	1,84	40	0.089
ПВДФ(0,3 МГр)	100		43	34	50	2,55	40	0.098
ПВДФ(0,6 МГр)	160		76	50	43	3.05	37	0,196
ПВДФ (0, 75 МГр)	165		108	-98	35	4/7	34	0,214
Nafion 117	180		–	–	75	0,7	0.258	0.197

Где, L – толщина мембраны, A – площадь электродов, R<sub>g</sub> – степень прививки, R<sub>s</sub> – степень сульфирования, W – влагопоглощение, ИОЕ – ионно-обменная емкость, σ – протонная проводимость.

Таким образом показано, что радиционно-прививочная полимеризация может быть с использована для создания нового мембранного материала с протонопроводящими свойствами и с успехом заменить «Нафийон», попавшем под санкции.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке проекта Приоритет-2030-НИП/ЭБ-051-375-2023.

**Литература:**

- [1] M.M. Nasef, E. Hegazy // Prog. Polym. Sci. 29. 2004. 499.
- [2] Sokhoreva, V.V., Dubrova, N.A., Dyussebekova, A.A. // Key Engineering Materials, 2016, 683, pp. 193–198.

## УД-21

### Сравнение активности каталитических слоев, полученных методами магнетронного и ультразвукового распыления

Олейников Д.Ю., Грудинин В.А., Сиделёв Д.В., Сохорева В.В.

Национально исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия  
dyoz@tpu.ru

Топливные элементы (ТЭ) с протонообменной мембраной в качестве электролита позволяют получать электрическую энергию из энергии химической реакции. Развитию и повсеместному распространению ТЭ мешает их большая стоимость. Стоимость каталитических покрытий может составлять 45 % от общей стоимости ТЭ [1] и более, что обусловлено использованием драгоценных металлов, в частности Pt. Разработка каталитических покрытий с уменьшенным содержанием Pt и повышенным ресурсом - актуальное направление исследований [2]. Ключ к решению данного вопроса лежит в разработке новой структуры катализатора. В данной работе использовался метод магнетронного распыления, в качестве сравнения использовалось ультразвуковое распыление каталитического покрытия из коммерческого катализатора Pt/C (40 мас.%, E-ТЕК). Магнетронное осаждение Pt/C покрытий происходило из составной мишени Pt-C в среде Ar. Мощность магнетрона составляла 500 Вт, давление рабочего газа - 1,2 Па, время напыления - 10 мин. Итоговая толщина каталитического покрытия - 85 нм.

Для исследования процессов адсорбции и десорбции водорода каталитических покрытий был использован метод циклической вольтамперометрии [3]. Измерение происходило в насыщенном  $N_2$  растворе 0,1·М  $H_2SO_4$ . Скорость развертки составляла 200 мВ/с, а стресс-тесты - в диапазоне 200-1200 мВ при скорости развертки 1 В/с. Вольтамперограммы представлены на рис. 1.

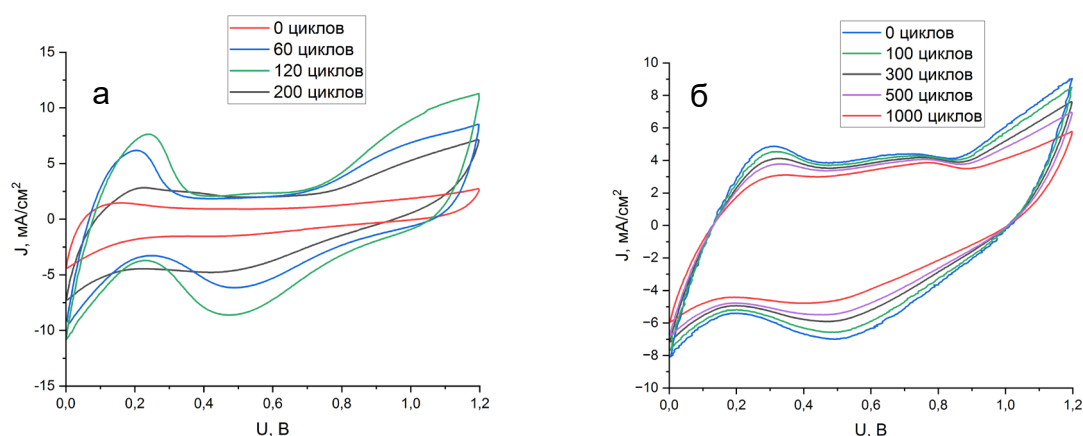


Рис. 1. Вольтамперограммы для каталитических покрытий, полученных с помощью (а) магнетронного напыления и (б) порошковой технологии.

Каталитически активная поверхность ( $S_{de}$ ) рассчитана в области десорбции водорода в диапазоне от 0 до 0,4 В (рис. 2)



## УД-21

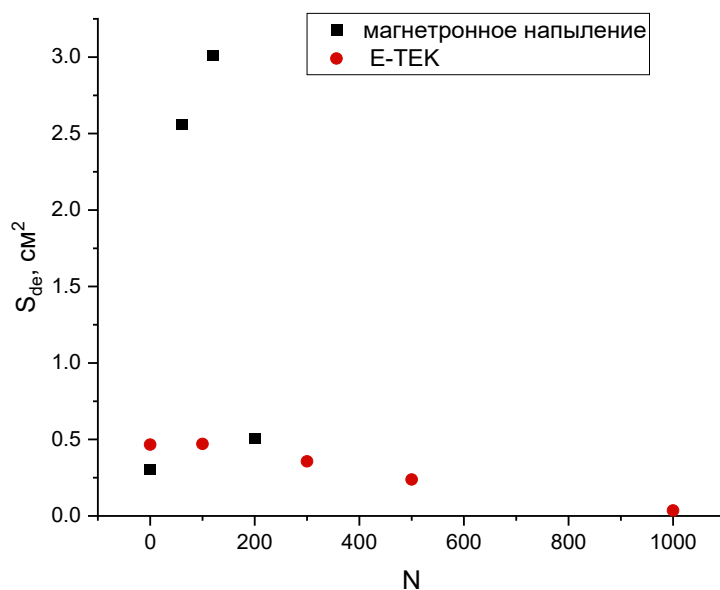


Рис. 2. Сравнение активной площади Pt-C покрытий, полученных с помощью (а) магнетронного напыления и (б) порошковой технологии.

Изначально оба вида покрытия показывают практически одинаковую каталитически активную площадь. У каталитического покрытия, нанесенного методом магнетронного напыления, активная поверхность увеличивается с 0,3 до 3 см<sup>2</sup>, после чего происходит резкое снижение активной площади, предположительно связанное с деградацией покрытия. Активная площадь у каталитического покрытия, нанесенного ультразвуковым методом при проведении стресс-тестов плавно уменьшалась с 0,46 до 0,03 см<sup>2</sup>. Показана возможность получения каталитического покрытия с большей активной площадью методом магнетронного напыления.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке проекта Приоритет-2030-НИП/ЭБ-051-375-2023

### Литература:

- [1] Banham, D.; Ye, S. // Current Status and Future Development of Catalyst Materials and Catalyst Layers for Proton Exchange Membrane Fuel Cells: An Industrial Perspective. ACS Energy Lett. 2017, 2, 629–638.
- [2] Ostroverkh, A.; Johánek, V.; Dubau, M.; Kúš, P.; Khalakhan, I.; Šmíd, B.; Fiala, R.; Václavů, M.; Ostroverkh, Y.; Matolín, V. // Optimization of Ionomer-Free Ultra-Low Loading Pt Catalyst for Anode/Cathode of PEMFC via Magnetron Sputtering. International Journal of Hydrogen Energy 2019, 44, 19344–19356.
- [3] Sharma, R.; Gyergyek, S.; Andersen, S.M. // Critical Thinking on Baseline Corrections for Electrochemical Surface Area (ECSA) Determination of Pt/C through H-Adsorption/H-Desorption Regions of a Cyclic Voltammogram. Applied Catalysis B: Environmental 2022, 311, 121351.

## УД-22

### Условия формирования каталитических слоёв методом магнетронного распыления

Сиделёв Д.В., Грудинин В.А., Олейников Д.Ю., Сохорева В.В., Ломов И.В.

*Национально исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия  
sidelevdv@tpu.ru*

Для коммерческих исполнений топливных элементов (ТЭ) принято считать, что загрузка Pt в каталитических слоях (КС) должна составлять около 0,3-0,4 мг/см<sup>2</sup> при выходном значении плотности тока порядка 0,41 А/см<sup>2</sup>, для обеспечения длительной работы ТЭ рекомендуется использовать КС с содержанием не менее 20 мас.% Pt в несущем слое [1]. В настоящее время разрабатываются методы снижения платиновой загрузки в КС, что можно достичь благодаря изменению морфологии поверхности и структуры покрытий, комбинации платины с другими элементами и т. д. С другой стороны, при снижении загрузки платиной КС требуется сохранить ресурс работы ТЭ. В настоящее время рассматриваются различные методы решения вышеописанной проблемы, среди которых - замена технологии формирования КС. МР позволяет наносить тонкие плёнки практически на любые материалы подложек и обеспечивает получение покрытий с заданной структурой и морфологией, характеризуется хорошей стабильностью и повторяемостью получаемых покрытий [2].

Для обеспечения требуемых характеристик ТЭ в первую очередь важными представляются следующие параметры КС: элементный состав, толщина и микроструктура (пористость). Используя МР, возможно существенно изменять свойства осаждаемых КП, варьируя рабочие параметры распылительной системы, такие как: мощность (или плотность мощности) разряда, давление в рабочей камере, состав атмосферы, длительность процесса осаждения, геометрия системы осаждения и т. д. Настоящая работа направлена на установление закономерностей формирования КС на основе платины методом МР с целью поиска наиболее оптимальных условий осаждения КС с меньшей загрузкой платиной.

В работе методом МР было получено 5 серий образцов КС на основе Pt/C в зависимости от давления аргона в камере, длительности осаждения, соотношения потоков аргона и водорода в рабочую камеру, угла между нормальными к поверхностям мишени и образцов, мощности разряда. Далее с помощью метода наноиндентирования и сканирующей электронной микроскопии с приставкой для энергодисперсионного анализа установлены толщина покрытий, их элементный состав и, соответственно, загрузка платиной экспериментальных КС. Следующий этап работы состоял в определении каталитических свойств КС методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) в растворе 0,1·М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Было выполнено 2 вида испытаний:

- циклические испытания в диапазоне от 0 до 1,2 В (относительно н.в.э.) со скоростью линейной развёртки 200 мВ/с;
- циклические испытания при увеличенном диапазоне потенциала для ускоренного стресс-теста в диапазоне от 0,2 до 1,4 В (относительно н.в.э.) со скоростью линейной развёртки 1000 мВ/с.

## УД-22

На основе полученных экспериментальных данных ЦВА были установлены ток ( $I_{пук}$ ), ресурс ( $AST$ ) и площадь электрохимически активной поверхности ЭХАП ( $S_{акт}$ ). В Таблице 1 приведены данные для экспериментальных КС на основе Pt/C, полученных в зависимости от давления аргона, мощности разряда, состава потоков газов в камеру, длительности процесса и геометрия системы осаждения.

Таблица 1. Параметры экспериментальных КС.

Параметр		$m_{Pt}$ , мкг	$S_{акт}$ , м <sup>2</sup> /г	$I_{пук}$ , мкА	$AST$ , цикл
Давление аргона, Па	0,2	0,52	11,2	30	>3000
	0,5	0,56	25,2	64	>3000
	1,2	0,42	445,7	700	120
	3,0	0,39	523,3	825	60
Мощность разряда, Вт	135	0,49	322,7	670	80
	250	0,55	302,4	670	80
	500	0,42	445,7	700	120
	750	0,76	115,9	340	240
Длительность осаждения, с	15	0,03	390,0	43	100
	60	0,17	319,4	200	180
	240	0,42	445,7	700	120
	600	1,80	227,6	1500	160
Соотношение потоков аргон/водород (в см <sup>3</sup> /мин)	150/0	0,42	445,7	700	120
	150/16,7	0,37	683,5	875	80
	54/60	0,38	422,4	490	500
	7,5/70	0,21	80,0	64	980
Угол между нормальными к мишени и образцам, град.	0	0,42	445,7	700	120
	30	0,36	367,5	500	100
	60	0,26	457,3	462	100
	80	0,22	580,5	467	60

В работе приводится анализ влияния параметров МР на каталитические свойства КС. На основе полученных экспериментальных данных выбраны режимы осаждения КС, которые позволят получить покрытия на основе Pt/C с высоким ЭХАП (683,5 м<sup>2</sup>/г) с целью дальнейших натурных испытаний ТЭ.

**Благодарности:** Работа выполнена в рамках программы Приоритет-2030 (проект «Радиационно-модифицированные протонообменные мембраны для топливных элементов и электролизеров»).

### Литература:

- [1] Alvar E.N., Zhou B., Eichhorn S.H. // International Journal of Energy Research. 2017. V.41. P. 1626–1641.  
 [2] Hussain S., Erikson H., Kongi N., Merisalu M., Ritslaid P., Sammelselg V., Tammeveski K. International Journal of Hydrogen Energy. 2017. V.42. P. 5958–5970.

## УД-23

### Модификация молибденом платиносодержащих электрокатализаторов для реакции электроокисления водорода в присутствии СО

Кузнецов А.Н., Волостников Э.А., Козлов Д.В.  
Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия  
*kan@catalysis.ru*

Водород, получаемый путем паровой конверсии природного газа, является наиболее рентабельным топливом и используется в топливных элементах с протон-проводящей мембраной (ТЭПМ), где химическая энергия напрямую преобразуется в электрическую при помощи электрокатализаторов. Однако, такое топливо содержит небольшое количество различных примесей (СО, H<sub>2</sub>S и др.), которые отравляют платиносодержащие электрокатализаторы и снижают эффективность работы ТЭПМ. Разработка катализаторов, устойчивых к отравлению вышеперечисленными примесями, – один из путей решения проблемы дезактивации анодов ТЭПМ. Состав и микроструктура активного компонента электрокатализатора оказывают наибольшее влияние на активность и устойчивость к отравлению примесями электродов ТЭПМ. В настоящее время известны многочисленные экспериментальные данные, демонстрирующие влияние различных промотирующих добавок (Ru, Mo, Ni, Sn, Co и др.) к платине на активность таких модифицированных платиновых катализаторов в окислении водорода в том числе в присутствии примесей. Среди модифицированных Pt электрокатализаторов можно выделить наиболее перспективные: биметаллические PtRu и PtMo, а также триметаллические PtRuMo и PtCoMo.

В данной работе представлен разработанный относительно простой метод модификации Pt-содержащих катализаторов молибденом. Приготовленные образцы с различным соотношением металлов в активном компоненте исследованы в реакции электроокисления водорода, в том числе в присутствии основной отравляющей примеси – монооксид углерода СО. Представленный подход позволяет повысить устойчивость Pt-содержащих катализаторов к отравлению СО, тем самым сохранить эффективность работы ТЭПМ, в состав анода которого входит такой модифицированный электрокатализатор.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке Центра НТИ «Водород как основа низкоуглеродной экономики», проект «Водородная заправка».

## УД-24

### Исследование влияния режимов технологического процесса «hydrogen decrepitation» на свойства порошков гидридов отработавших магнитных сплавов системы Nd-Fe-B

Грачев Е.К.<sup>1</sup>, Буйновский А.С.<sup>1</sup>, Зайцев Д.В.<sup>1</sup>, Болдышев Д.В.<sup>1</sup>, Муслимова А.В.<sup>1</sup>,  
Илекис В.М.<sup>1</sup>, Сыртанов М.С.<sup>2</sup>, Кругляков М.В.<sup>2</sup>

*1 – Северский технологический институт НИЯУ МИФИ, Северск, Россия*

*2 – Национальный исследовательский «Томский политехнический университет», Томск,  
Россия*

*e.k.grachev@gmail.com*

В современном мире происходит ежегодное увеличение количества произведенной электроники и различных технических устройств, содержащих магниты. Большую популярность в повсеместном применении нашли магниты, на основе сплавов с редкоземельными элементами систем NdFeB и SmCo. Магниты на основе этих сплавов обладают лучшими магнитными характеристиками из всех известных магнитных сплавов. Но за этими положительными чертами, кроются и некоторые негативные особенности данных сплавов. Редкоземельные элементы, которые содержатся в упомянутых сплавах, содержатся в земной коре в смешанных рудах. В данном типе рудных залежей содержатся не только редкоземельные элементы, но и другие, к одним из которых относятся радиоактивные уран, торий, радий и радон. И при производстве индивидуальных редкоземельных металлов требуется очистка их не только от примесей простых элементов, но и от радиоактивных. Это накладывает сразу несколько негативных аспектов. Во-первых, это вытекает в существенные финансовые затраты на химическое разделение элементов методами экстракции или сорбции. Во-вторых, выделение радиоактивных элементов и их захоронение наносит серьезный урон экологии. И еще одной негативной особенностью сплавов NdFeB и SmCo, является отсутствие процессов грамотной утилизации и переработки электронных устройств, содержащих данные сплавы, а именно - их рециклированию.

Благодаря внедрению технологии рециклирования и её повсеместному использованию удастся решить вышеперечисленные негативные особенности сплавов NdFeB и SmCo. Причиной отсутствия повсеместного использования технологии рециклирования могут служить не только юридические трудности её реализации, но и отсутствие рентабельной технологии, позволяющей восстановить, или даже улучшить утраченные в процессе эксплуатации магнитные свойства. Но также, следует привести обоснование всех проводимых процессов и их влияния на магнитные свойства, для формирования научных основ рециклирования.

На территории РФ практически отсутствуют научные работы по изучению технологии рециклирования. За пределами РФ работы по данному направлению начали появляться относительно недавно – первые работы публиковались в начале 2000-х годов. В данных работах [1, 2, 3, 4] приводятся различные технологические режимы процессов технологии рециклирования, которые относительно похожи на процессы классической технологии

## УД-24

порошковой металлургии производства исходных магнитных сплавов. Но при этом в данных работах либо не удается в требуемых значениях восстановить магнитные свойства, либо процессы их восстановления и улучшения требуют немалых финансовых затрат. Но что самое главное – нет обоснования применения тех или иных процессов и интерпретации результатов с научной точки зрения.

Поэтому, для создания экономически выгодной технологии, способствующей восстановлению магнитных свойств в нужном объеме, в Северском технологическом институте НИЯУ МИФИ была создана научная группа, занимающаяся исследованием всех технологических процессов технологии рециклирования, для поиска оптимальных и экономически выгодных процессов, с обоснованием всех результатов и приведением их научных основ.

Основополагающим технологическим процессом рециклирования является водородное диспергирование (гидрирование), сущность которого заключается в непосредственной сорбции водорода отработавших магнитных сплавов Nd-Fe-B при определенных условиях, вследствие чего в металлической фазе сплава, образуется гидридная фаза неодима. Это, в свою очередь, приводит к разрушению кристаллической решетки сплава, так как фаза гидридов отличается повышенной хрупкостью, а следовательно, магнитный сплав подвергается охрупчиванию, превращаясь в рыхлый и легкоразрушаемый гидридный порошок. Помимо этого, благодаря особым свойствам водорода, происходит влияние и на фазовый состав сплава в целом, что приводит к изменениям свойств отработавших магнитных сплавов.

В ходе проведения экспериментов было также установлено, что на полученные результаты оказывает влияние и водород, который десорбируется с гидрида сплава никелида ландана в «активной» форме.

В докладе автора на конференции будут подробно представлены результаты данных исследований.

### **Литература:**

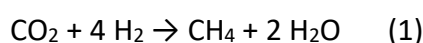
- [1] Hydrogen decrepitation of a 2/17 sintered magnet at room temperature M. Zakotnik, A.J. Williams, A.G. Martinek, I.R. Harris. *Journal of Alloys and Compounds* Volume 450, Issues 1–2, 14 February 2008, Pages L1-L3;
- [2] Zakotnik, M., Tudor, C.O. Commercial-scale recycling of NdFeB-type magnets with grain boundary modification yields products with ‘designer properties’ that exceed those of starting materials. *Waste Management*. Volume 44, October 2015;
- [3] Hongyue Jin, Kali Frost, Ines Sousa, Hamid Ghaderi, Alex Bevan, Miha Zakotnik, Carol Handwerker. Life cycle assessment of emerging technologies on value recovery from hard disk drives. *Resources, Conservation and Recycling*. Volume 157, June 2020;
- [4] Miha Zakotnik, Catalina O. Tudor, Laura Talens Peiróс, Peter Afiuny, Ralph Skomski, Gareth P. Hatch. Analysis of energy usage in Nd–Fe–B magnet to magnet recycling. *Environmental Technology & Innovation*. Volume 5, April 2016, Pages 117-126.

## УД-25

### Исследование Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов в реакции метанирования CO<sub>2</sub>

Маколкин Н.В., Сукнев А.П., Деревщиков В.С.  
Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия  
*makolkin@catalysis.ru*

В настоящее время остро стоит проблема глобального потепления, одной из главных причин которого является увеличение концентрации парниковых газов (в т.ч. диоксида углерода) в атмосфере. Концентрация CO<sub>2</sub> в воздухе за последние 100 лет увеличилась с 280 до 400 м.д. [1]. Для снижения влияния парникового эффекта на климат Земли необходимо разработать эффективные способы снижения эмиссии диоксида углерода и его утилизации в полезные продукты. Перспективным способом утилизации CO<sub>2</sub> является его превращение по реакции Сабатье в метан на никелевых гетерогенных катализаторах:



Катализатор, состоящий из металлического никеля, нанесенного на оксид иттрия, является новой и перспективной каталитической системой для метанирования CO<sub>2</sub> [2].

Целью данной работы являлась разработка активных никель-иттриевых катализаторов для конверсии CO<sub>2</sub> в метан.

Катализаторы были приготовлены по двум методикам: пропиткой по влагоемкости оксида иттрия раствором нитрата иттрия и совместным термическим разложением смеси нитратов никеля и иттрия. С использованием набора аналитических методов (РФА, азотная порометрия, СЭМ) изучено влияние способа приготовления на текстурные, структурные и каталитические свойства катализаторов. Определение каталитической активности катализаторов в реакции метанирования проводили в проточном реакторе в термопрограммируемом режиме. Концентрации реагентов и продуктов на выходе из реактора определяли масс-спектрометрическим методом. В качестве образца сравнения использовали промышленный катализатор НИАП-07, содержащий 28 мас.% Ni.

Установлено, что с увеличением содержания никеля в катализаторе с 5% до 20 мас.% снижается температура максимума образования CH<sub>4</sub>. Снижение температуры в реакторе приводило к увеличению концентрации CH<sub>4</sub> в соответствии с термодинамикой процесса метанирования (Рис. 1).

## УД-25

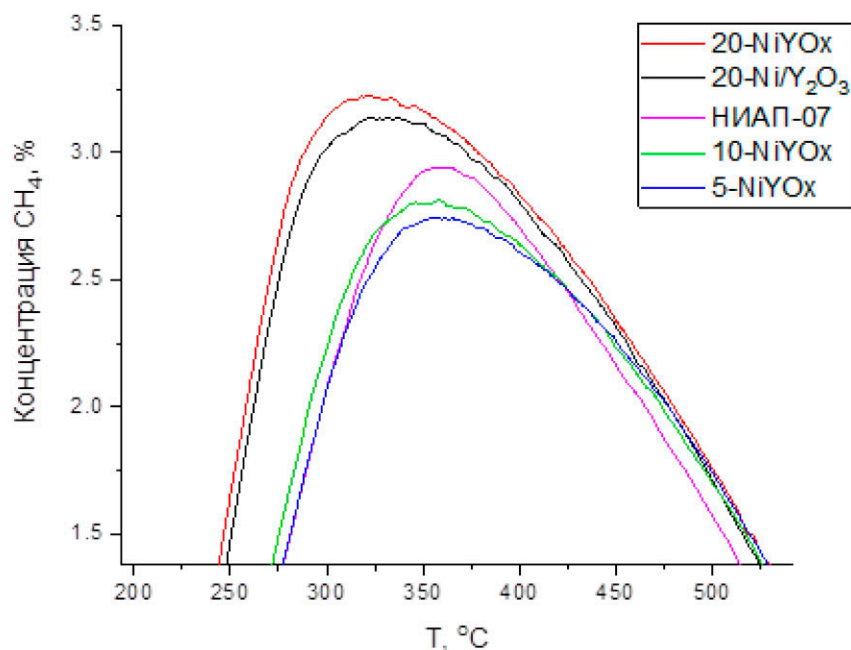


Рис. 1. Зависимость концентраций CH<sub>4</sub> от температуры при метанировании на никелевых образцах в смеси 16.8%H<sub>2</sub>+4%CO<sub>2</sub>+Ar.

В рамках проведенной работы установлено, что катализаторы, содержащие 20% никеля, приготовленные по разным методикам, имели существенно отличающиеся текстурные свойства (объем пор, величину удельной поверхности), но проявили близкую каталитическую активность, превосходящую активность коммерческого катализатора НИАП-07 при меньшем содержании активного компонента (Ni). Максимальный выход CH<sub>4</sub> – 3,2 об. % наблюдали при T=310-315°C.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011390054-1 (0239-2021-0010)).

### Литература:

- [1] Zhang, Yi Ge; et al. // Phil. Trans. R. Soc. A. 2001. V. 371. P. 20130096.
- [2] Italiano, C.; et al. // Appl. Catal., B. 2020. V. 264. P. 118494.



## УД-26

### Синтез никельсодержащих катализаторов метанирования CO<sub>2</sub> методом твердофазного горения энергоёмких комплексов никеля

Дмитрук К.А.<sup>1,2</sup>, Мазина О.И.<sup>1</sup>, Муха С.А.<sup>1</sup>, Комова О.В.<sup>1</sup>, Нецкина О.В.<sup>1</sup>

1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

2 – Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

*k.dmitruk@g.nsu.ru*

В настоящее время одной из глобальных проблем человечества является изменение климата, в которое вносит вклад увеличение концентрации углекислого газа (CO<sub>2</sub>) в атмосфере. Одним из путей решения этой проблемы является его концентрирование и гидрирование до метана (метанирование CO<sub>2</sub>), который можно использовать в химических производствах или как энергоноситель. Этот процесс не протекает при атмосферном давлении без катализаторов и в промышленности для метанирования CO<sub>2</sub> используют никелевые системы [1], где активной фазой является металлический никель, поэтому перед применением никелевые катализаторы необходимо восстановить при 400-700 °С, что требует дополнительной линии подачи водорода. Однако метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) с использованием энергоёмких азотсодержащих комплексов никеля в качестве предшественников позволяет объединить стадию образования оксида никеля (предшественника активной фазы катализатора) с его последующим восстановлением [2].

Целью данного исследования была разработка метода синтеза никельсодержащих катализаторов метанирования CO<sub>2</sub> в режиме твёрдофазного горения при использовании имидазольных и этилендиаминовых комплексов никеля с нитрат- и перхлорат-анионами во внешней координационной сфере в качестве предшественников. Стоит отметить, что органометаллические прекурсоры в данном случае были синтезированы без использования растворителей. Их состав и структура были подтверждены методами ИК НПВО спектроскопии, РФА и элементным анализом, а также были изучены их термодинамические свойства с помощью методов ТГ-ДСК и динамического масс-спектрометрического термического анализа (ДМСТА) с последующей обработкой с использованием гибридного генетического алгоритма, который позволил выделить отдельные стадии термического разложения комплексов и оценить их энергии активации.

Конденсированные продукты термолиза синтезированных никельсодержащих комплексов были охарактеризованы методами ИК НПВО, РФА, РФЭС и ТПВ-Н<sub>2</sub>. Было обнаружено, что они представляют собой смесь оксида никеля с восстановленным никелем. При этом соотношение NiO:Ni<sup>0</sup> зависит от природы и количества молекул лиганда, в то время как анион существенно влияет на степень разложения комплекса. Каталитические свойства полученных образцов были протестированы в реакции метанирования CO<sub>2</sub> (проточной реактор). Отметим, что активация проводилась непосредственно в реакционной смеси, содержащей CO<sub>2</sub>. Начало активации катализаторов, полученных из нитрат-содержащих предшественников, наблюдалось при 250 °С, после чего они проявляли высокую

## УД-26

каталитическую активность. Существенно повысить конверсию  $\text{CO}_2$  и селективность по метану при температурах ниже  $300\text{ }^\circ\text{C}$  удалось за счет введения в состав никелевых катализаторов добавок церия и лантана.

Помимо массивных катализаторов также методом СВС были получены никель-алюминиевые образцы на основе  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , который является наиболее распространённым носителем для катализаторов метанирования  $\text{CO}_2$ . Синтезированные катализаторы были испытаны в реакции метанирования  $\text{CO}_2$ . Установлено, что при  $350\text{ }^\circ\text{C}$  достигается выход по метану около 71%, что почти в 3 раза выше по сравнению с промышленным катализатором НИАП-07-01 в тех же условиях.

**Благодарности:** Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Государственного задания № 0239-2021-0007 (АААА-А21-121011390006-0).

### Литература:

- [1] Fan W.K., Tahir M. Recent trends in developments of active metals and heterogenous materials for catalytic  $\text{CO}_2$  hydrogenation to renewable methane: A review // J. Environ. Chem. Eng. 2021. Т. 9, № 4. С. 105460.
- [2] Manukyan K.V. и др. Solution Combustion Synthesis of Nano-Crystalline Metallic Materials: Mechanistic Studies // J. Phys. Chem. C. American Chemical Society, 2013. Т. 117, № 46. С. 24417–24427.

## УД-27

### Промотированные железосодержащие катализаторы гидрирования CO<sub>2</sub> в углеводороды

Докучиц Е.В., Мальцев Г.И., Минюкова Т.П.  
Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия  
*oschtan@catalysis.ru*

Диоксид углерода, образующийся в больших количествах при сжигании традиционного топлива, наряду с метаном является основной причиной усиления парникового эффекта. С целью снижения углеродного следа современной экономики рассматривается как утилизация CO<sub>2</sub> путём закачки в отработавшие газовые месторождения, так и путём химического связывания с получением различных ценных химических продуктов: монооксид углерода, метан, высшие углеводороды, спирты, простые эфиры, формальдегид, метилформиат, органические карбонаты и другие.

Одним из перспективных направлений связывания CO<sub>2</sub> является его конверсия с водородом в высшие углеводороды, которые могут быть использованы в качестве дизельного топлива. Кроме того, таким путём могут быть получены различные церезины, применяемые как компонент смазок, в косметике, фармацевтике и других областях.

Наиболее эффективными в реакции конверсии CO<sub>2</sub> с водородом являются железные катализаторы, которые могут быть промотированы калием для снижения образования метана, кобальтом для увеличения выхода углеводородов и марганцем для увеличения выхода олефинов. Цель данной работы – разработка эффективного отечественного катализатора конверсии смесей CO<sub>2</sub> с водородом в высшие углеводороды и оксигенаты.

В качестве доступного носителя, обладающего развитой поверхностью и высокой прочностью, применялся оксид алюминия  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> марки ТКА-432 (CONDEA, Германия). В рамках работы методом пропитки была синтезирована серия образцов на  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> переменного состава, содержащих промоторов: К, Со, Мп. Также варьировалось содержание активного железосодержащего компонента в катализаторе и условия предварительной термической обработки. Кроме того, выполнен синтез серии образцов на углеродном носителе для сравнительной оценки влияния носителя на каталитические характеристики катализаторов.

Каталитические исследования выполнены в смеси CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> = 1/3 при общем давлении 2 МПа и температуре 300-360°C. Время контакта подбиралось таким, чтобы степень превращения CO<sub>2</sub> на всех катализаторах была в диапазоне 20-30%. Селективность по монооксиду углерода всех образцов на основе  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> возрастает с 20-30% при 300°C с увеличением температуры и содержания калия. При этом селективность по метану снижалась одновременно с увеличением содержания калия и достигала минимальных значений при  $n_K/n_{Fe} = 1/2$ .

Влияние кобальта на каталитические характеристики проявлялось в значительном увеличении каталитической активности со возрастанием селективности по метану, а оптимальное значение содержания кобальта достигалось при содержании в образце

## УД-27

$n_{\text{Co}}/n_{\text{Fe}} < 1/10$ . При этом оптимальное содержание кобальта определялось балансом между требуемой активностью и селективностью по метану и углеводородам. Влияние содержания марганца на каталитические характеристики проявляется в снижении селективности по метану и росту селективности по монооксиду углерода.

Исследование влияния содержания активного компонента в катализаторе на его активность в реакции синтеза углеводородов и селективность по продуктам показало, что в диапазоне содержания железа 9-21 % масс. сохраняется селективность по продуктам с кратным увеличением каталитической активности. Исследования условий предварительной термической обработки показали, что непосредственное восстановление в водороде нанесённых на носитель нитратов металлов приводит к увеличению каталитической активности образцов. Сравнительное исследование образцов на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и на углеродном носителе показало, что кислотные свойства оксида алюминия положительно сказываются на селективности по высшим углеводородам. Образцы на углероде представляются перспективными для конверсии смесей  $\text{CO}_2$  с водородом в спирты.

**Благодарности:** Работа выполнена в рамках проекта Центра НТИ «Водород как основа низкоуглеродной экономики».

## УД-28

### Гидропереработка липидов растительного происхождения в компоненты топлив с использованием катализаторов Ni/SiO<sub>2</sub> и Ni-Mo/ZSM-23

Кукушкин Р.Г., Ковалевская К.С., Заикина О.О., Яковлев В.А.

*Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия*

*roman@catalysis.ru*

Использование жидких моторных топлив, несмотря на активное развитие электромобилей, остается актуальным для большинства видов транспорта, особенно для авиации и грузового транспорта [1]. За последние 10 лет мировое производство биобензина (такого как этанол) и биодизельного топлива увеличилось [2]. Одним из видов сырья пригодного для получения биотоплив остаются растительные липиды (отработанные растительные масла, липиды микроводорослей и др.). Для получения компонентов моторных топлив из растительных липидов и их производных применяют процесс гидродеоксигенации, позволяющий получать нормальные алканы. Однако нормальные алканы обладают неудовлетворительными низкотемпературными характеристиками [3]. Для их дальнейшего использования в качестве топлива необходимо проводить процесс их изомеризации. Использование несulfидированных катализаторов на основе носителей кислотной природы и Ni может позволить получать изомеризованные алканы из растительных липидов в одну стадию [3]. В данной работе представлены результаты исследования двух типов катализаторов. Первый тип катализаторов (Ni-Mo/ZSM-23) предназначен для проведения одностадийного процесса гидрообработки (гидродеоксигенации/гидроизомеризации) растительных липидов с получением изомеризованных алканов в одну стадию. Второй тип катализаторов предназначен для получения нормальных алканов, которые могут быть изомеризованы с использованием стандартных катализаторов изомеризации.

Ранее было показано положительное влияние модифицирования никелевых катализаторов молибденом на выход нормальных алканов в процессе гидродеоксигенации растительных липидов [4]. В данной работе для катализаторов Ni-Mo/ZSM-23 было показано влияние соотношения Ni/(Ni+Mo) на выход изомеризованных алканов в процессе гидропереработки (гидродеоксигенации/гидроизомеризации) олеиновой кислоты. Методом пропитки по влагоёмкости были синтезированы две серии Ni-Mo катализаторов на основе цеолита ZSM-23 – с фиксированным содержанием никеля (5 мас.%) и с фиксированным содержанием металлической фазы (1,12 ммоль/г кат.). Согласно данным ЭСДО и ТПВ-H<sub>2</sub> на поверхности катализаторов металлическая фаза присутствует в трех различных формах – NiO, MoO<sub>x</sub> и совместная Ni-Mo оксидная фаза. Методами низкотемпературной адсорбции азота, ТПВ-H<sub>2</sub>, РФЭС и ТГА было показано, что при низком содержании молибден преимущественно распределён на поверхности частиц никеля. Дальнейшее увеличение содержания модификатора приводит к его перераспределению на поверхность носителя. В катализаторах с соотношением Ni/(Ni+Mo) ≥ 0,75 на поверхности в основном присутствуют никельсодержащие частицы, в то время как в катализаторах с соотношением менее 0,75 в основном доступны частицы, содержащие молибден, что отражается на каталитических

## УД-28

свойствах образцов. Исследование активности синтезированных Ni-Mo/ZSM-23 катализаторов в процессе гидропереработки смеси жирных кислот (C16-C18) проводили в проточном реакторе (300°C, 2,5 МПа, нагрузка на катализатор = 8,5 ч<sup>-1</sup>). Наибольшая конверсия была достигнута на образцах с соотношением металлов Ni/(Ni+Mo) равным 0,75 как для первой, так и для второй серии. Этот катализатор также показал наибольшую стабильность и самый высокий выход изоалканов (20 % после 10 часов процесса).

В направлении одностадийного процесса гидродеоксигенации были проведены исследования формованных образцов на основе катализатора Ni/SiO<sub>2</sub>, полученного золь-гель методом. Данные катализаторы проявляют высокую активность в процессах гидрообработки различных оксигенатов [5]. Целью этих исследований была разработка метода формования высокоактивного катализатора Ni/SiO<sub>2</sub>, обеспечивающего получение гранул катализатора Ni/SiO<sub>2</sub> с высокой механической прочностью. Для этого методом экструзионного формования были приготовлены образцы катализаторов на основе Ni/SiO<sub>2</sub>. Полученные образцы были исследованы рядом физико-химических методов (ТПВ-H<sub>2</sub>, РФА, низкотемпературная адсорбция/десорбция азота), в том числе были определены прочностные характеристики образцов. Каталитическую активность формованных катализаторов определяли в процессе гидрообработки технической олеиновой кислоты в реакторе проточного типа (300 °С, P = 1,5 МПа, скорость подачи субстрата = 11,5 мл/ч, H<sub>2</sub> = 600 мл/мин, Ar = 400 мл/мин, масса катализатора = 1 г). При увеличении содержания связующего (псевдобемит) с 30 до 70 мас.% прочность гранул увеличилась с 12,5 до 15 Н/мм. В то же время, селективность образования углеводородов ряда C5-C19 возросла с 2,2 до 49,6 мол.%. Введение экструзионных и порообразующих добавок (вазелин и древесная мука соответственно) не влияет на селективность образования нормальных алканов ряда C5-C19, но приводит к снижению прочности гранул на раздавливание до 10,3 и 6,9 Н/мм соответственно. Формованный образец катализатора, полученный с использованием экструзионной и порообразующей добавок, был протестирован в процессе гидропереработки отработанного растительного масла. Селективность образования алканов ряда C5-C18 составила 45,7 мол.%.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект № АААА-А21-121011390007-7) и ЦНТИ «Водород как основа низкоуглеродной экономики».

### Литература:

- [1] Martinez-valencia, L.; Camenzind, D. // Biomass and Bioenergy 2021, 148, 106054.
- [2] BP Statistical Review of World Energy. 71st Edition [Электронный ресурс]; 2022; <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2022-full-report.pdf> (Дата обращения: 30.06.2023).
- [3] Yeletsky, P.M.; Kukushkin, R.G.; Yakovlev, V.A.; Chen, B.H. // Fuel 2020, 278, 118255.
- [4] Kordouli, E.; Sygellou, L.; Kordulis, C. // Appl. Catal. B Environ. 2017, 209, С. 12–22.
- [5] Vykova, M. V; Ermakov, D.Y.; Khromova, S.A. // Catal. Today 2014, 220–222, 21–31.

## УД-29

### Синтез кобальтсодержащих катализаторов гидролиза боргидрида натрия методом горения энергоёмких комплексных соединений

Сухоруков Д.А., Муха С.А., Озерова А.М., Комова О.В., Нецкина О.В.

Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

dimons8218@gmail.com

На сегодняшний день существует необходимость адаптации разрабатываемых технологий хранения водорода для компактных источников электроэнергии на топливных элементах. С учётом высокой водородной ёмкости наиболее перспективны химически связанные формы водорода, например боргидрид натрия [1]. При этом увлажнённый чистый водород генерируется при температурах окружающей среды в присутствии катализаторов. Среди них кобальтовые системы на основе оксида  $\text{Co}_3\text{O}_4$  выделяются высокой активностью и стабильностью в гидролизе боргидрида натрия [2]. В работе [3] было отмечено, что способ приготовления оксида кобальта влияет на его каталитические свойства.

В данной работе объектами исследования выступают кобальтовые катализаторы, полученные методом горения органометаллических комплексов кобальта как предшественников. Следует отметить, что исходные комплексы были синтезированы без использования растворителей, что соответствует принципам «Зелёной химии». В качестве энергоёмкого лиганда использовали имидазол ( $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$ ), а в качестве окислителя – нитрат- или перхлорат-анионы. Образование комплексных соединений было подтверждено методами ИК-НПВО и РФА (Рис. 1).

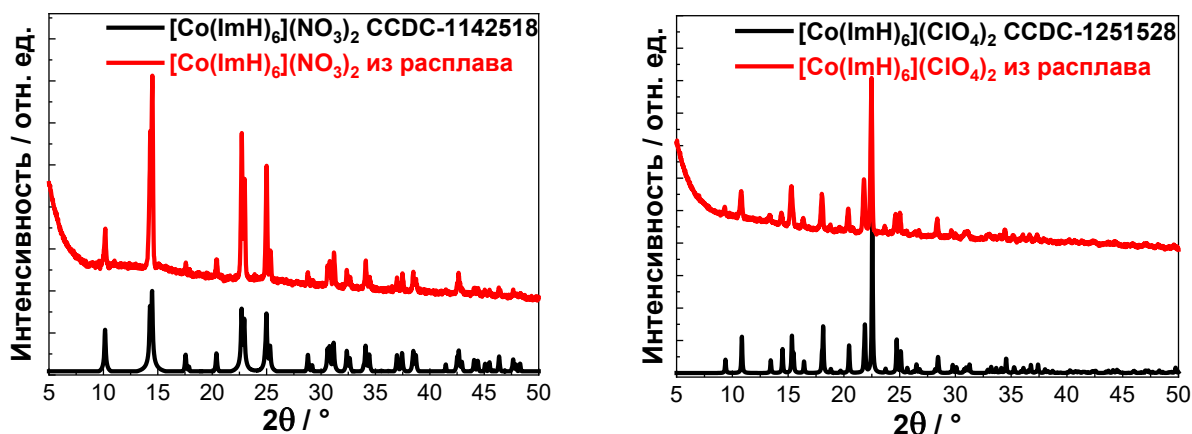


Рис. 1. Дифрактограммы  $[\text{Co}(\text{ImH})_6](\text{NO}_3)_2$  и  $[\text{Co}(\text{ImH})_6](\text{ClO}_4)_2$

При нагревании на воздухе полученных комплексов кобальта выше критической температуры теплового взрыва происходит их воспламенение с образованием оксидов кобальта. При этом интенсивное газовыделение обеспечивает высокую дисперсность формирующихся частиц с высокой удельной поверхностью [4]. Были проварьированы условия синтеза, и каталитические свойства полученных образцов сравнили с коммерческим оксидом кобальта. Испытания в гидролизе боргидрида натрия проводились в стеклянном реакторе периодического действия при температурах от 20 до 60 °C (шаг – 10 °C). Соотношение реагент/катализатор и объём воды поддерживались постоянными в каждом испытании. Для

## УД-29

всех исследованных образцов оксидов кобальта рассчитали кинетические параметры процесса: константы скорости и энергию активации. Было отмечено, что уравнение нулевого порядка реакции с высокой точностью описывает наблюдаемые превращения боргидрида натрия после стадии активации кобальтового катализатора. Также было выявлено, что условия газификации органометаллических комплексов кобальта влияют на скорость генерации водорода и длительность активационного периода, но энергия активации слабо зависит от выбора условий синтеза (Рис. 2).

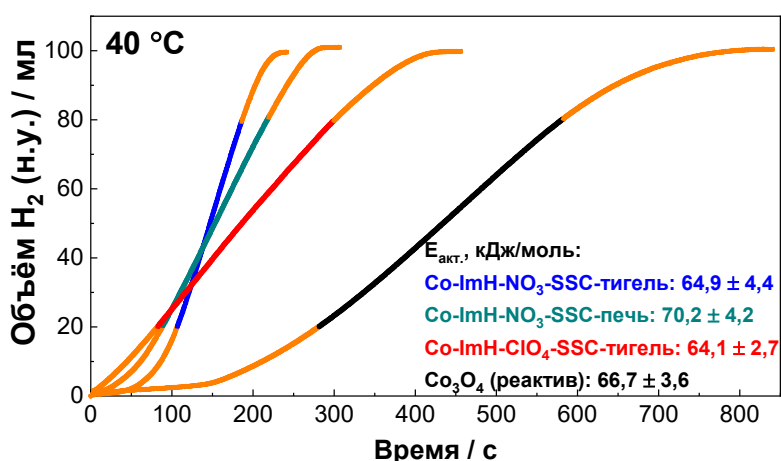


Рис. 2. Зависимость выделившегося  $H_2$  (мл, при н.у.) от времени для исследованных катализаторов, а также соответствующие  $E_{\text{акт.}}$  процесса

**Благодарности:** Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Государственного задания № 0239-2021-0007 (AAAA-A21-121011390006-0).

### Литература:

- [1] Muir S.S., Yao X. // Int. J. Hydrogen Energy. Elsevier Ltd, 2011. Vol. 36, № 10. P. 5983–5997
- [2] Edla et al. // Appl. Catal. A Gen. Elsevier B.V., 2016. Vol. 515. P. 1–9
- [3] Simagina V.I. et al. // Catalysis Today. 2015. V.242. NPart A. P.221-229.
- [4] Komova et al. // Nanomaterials. 2021. Vol. 11, № 12



## УД-30

### Высокоселективные каталитические системы для технологии жидких органических носителей водорода

Степаненко С.А., Коскин А.П., Яковлев В.А.  
Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия  
stepanenko@catalysis.ru

В настоящее время существенно возрос интерес к альтернативным источникам энергии и, прежде всего, к водороду, как к топливу с нулевым углеродным следом. Развитие водородной энергетики помимо создания методов выделения  $H_2$ , подразумевает разработку методов его эффективного хранения и транспортировки. Особый интерес представляет хранение и транспортировка  $H_2$  в составе жидких органических носителей водорода (ЖОНВ) [1].

В основе технологии жидких органических носителей водорода лежат обратимые каталитические реакции гидрирования/дегидрирования циклических углеводородов: запасание водорода производится посредством экзотермической реакции гидрирования ароматических соединений. Полученные насыщенные соединения могут длительное время храниться и транспортироваться с использованием инфраструктуры для традиционных жидких топлив. Далее химически связанный водород может быть выделен в результате эндотермической реакции дегидрирования.

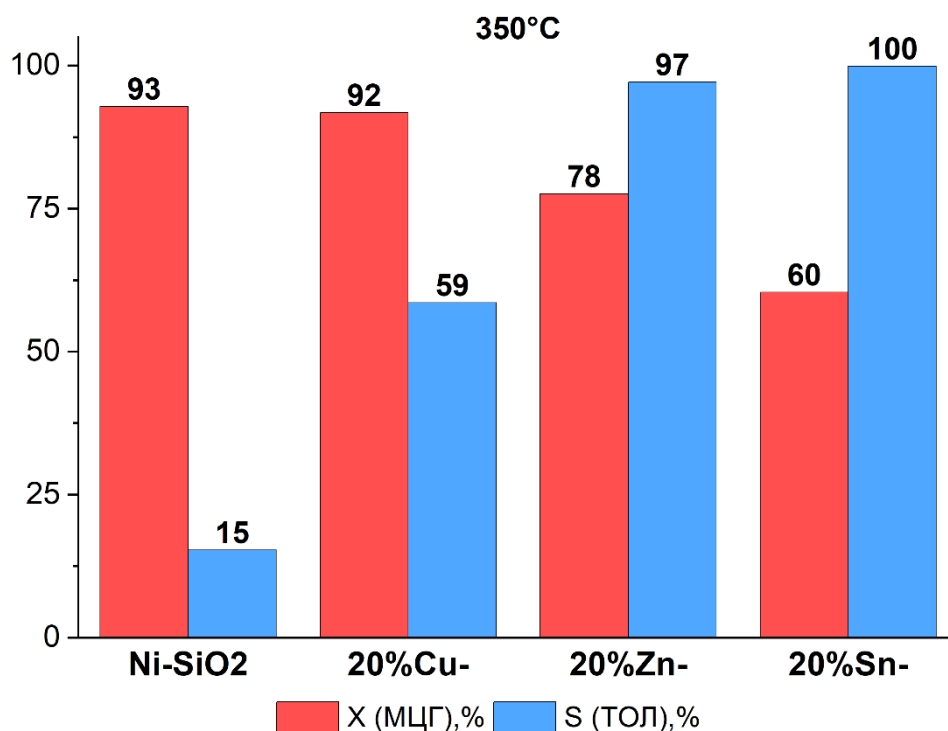


Рис. 1. Сравнение каталитических свойств исходной высокопроцентной никелевой системы ( $Ni-SiO_2$ ) и её модифицированных аналогов ( $20\%Cu/80\%Ni-SiO_2$ ,  $20\%Zn/80\%Ni-SiO_2$ ,  $20\%Sn/80\%Ni-SiO_2$ )

Ранее нами были исследованы каталитические свойства высокопроцентных никелевых систем ( $Ni-SiO_2$ , ~60 мас.% Ni). В восстановленной форме эти системы состоят из высокодисперсных частиц Ni (удельная поверхность металла свыше  $20 \text{ м}^2/\text{г}$ , по данным хемосорбции CO), стабилизированных матрицей аморфного диоксида кремния [2]. Также

## УД-30

было изучено влияние модификации Ni-SiO<sub>2</sub> медью и цинком на селективность процесса дегидрирования метилциклогексана (МЦГ) [3–5]. В представленной работе основное внимание уделялось исследованию каталитических свойств систем, модифицированных оловом. Было показано, что применение олова в качестве модификатора позволяет достичь наиболее высокой селективности по толуолу (близкой к 100%) при сохранении высокой конверсии МЦГ. Исходная Ni-SiO<sub>2</sub> система синтезировалась согласно [2] и модифицировалась оловом по методике, описанной в работах [3–5]. Каталитические свойства исследуемых каталитических систем (Рис.1) исследовались с использованием проточного реактора с неподвижным слоем катализатора.

С использованием комплекса физико-химических методов (РФА, РФА in situ, РФЭС, хемосорбция СО, Н<sub>2</sub>-ТПВ, ПЭМ, ТПД толуола и др.) была установлена взаимосвязь между структурой синтезированных систем и их каталитическими свойствами. В результате было показано, что высокая селективность процесса дегидрирования МЦГ достигается при образовании твердых растворов Ni-Sn, для которых характерно снижение адсорбционных свойств катализатора по отношению к продукту реакции – толуолу. В свою очередь, быстрое удаление толуола из реакционного слоя способствует снижению скорости побочного процесса гидрогенолиза ЖОНВ-субстрата.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке ЦНТИ «Водород как основа низкоуглеродной энергетики»

### Литература:

- [1] Makaryan I.A., Sedov I. V., Maksimov A.L. // Russ. J. Appl. Chem. 2020. Vol. 93, № 12. P. 1815–1830.
- [2] Ermakova M.A., Ermakov D.Y. // Appl. Catal. A Gen. 2003. Vol. 245, № 2. P. 277–288.
- [3] Gulyaeva Y.K. et al. // Catalysts. 2020. Vol. 10, № 10. P. 1–14.
- [4] Gulyaeva Y. et al. // Nanomaterials. 2021. Vol. 11, № 8.
- [5] Alekseeva (Bykova) M. V. et al. // Dalt. Trans. Royal Society of Chemistry, 2022. Vol. 51, № 15. P. 6068–6085.

## УД-31

### Орто-пара конверсия водорода и его тонкая очистка от примесей кислорода, как основа для получения жидкого пара-водорода

Жужгов А.В., Исупова Л.А.

*Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия*

*zhuzhgov@catalysis.ru*

Хранение и транспортировка водорода – одно из первостепенных и значимых направлений в решении задач водородной энергетики. Для транспортировки и длительного хранения больших объемов наиболее предпочтителен водород в криогенном жидком состоянии (ЖВ) при 21-24 К. Однако, при ожижении водорода «нормального» состава, компоненты которого при 300 К существуют в равновесии при соотношении 25%  $p\text{-H}_2$  (пара-водород) и 75%  $o\text{-H}_2$  (орто-водород), в жидкой фазе самопроизвольно протекает медленная реакция орто-пара превращения (ОПП). При этом выделяется тепловая энергия (около 1057 Дж/моль), превышающая собственную теплоту испарения жидкости, составляющую 953 Дж/моль, что приводит к быстрым неконтролируемым потерям ЖВ. По оценкам, потери водорода после его ожижения за первые сутки составляют около 20%, а за четверо остается примерно половина от исходного объема. Длительное хранение, и, соответственно транспортировка на дальние расстояния жидкого водорода возможны только в случае перевода 95-98 % молекул водорода в состояние  $p\text{-H}_2$ . В этом случае потери не превышают 10% от исходного объема в течение нескольких месяцев хранения. Таким образом, жидкий пара-водород (подчеркнем, плотность газа и жидкости различаются в  $\sim 800$  раз) решает задачи по хранению и транспортировке больших объемов водорода.

Важно отметить, что производство жидкого водорода, реализованное в СССР, – это единая технологическая система, включающая в себя не только стадии получения и ожижения, но и стадию предварительной подготовки газообразного водорода перед ожижением, обеспечивающую его очистку от примесей, прежде всего от кислорода и азота, с целью обеспечения взрывобезопасности в системах водородных ожижителей. Загрязнение жидкого водорода примесями твердого кислорода и азота в ходе работы ожижительной установки может привести к закупориванию теплообменных трубок реакторов на температурных уровнях 65-21 К. Процесс доочистки водорода от примесей азота и кислорода был реализован в реакторах с использованием специальных катализаторов, представляющих собой высокопроцентные (с содержанием активного компонента 30-40 масс.%) системы на основе алюминия и таких переходных металлов, как Ni, Co, Cu, Fe.

После стадии подготовки очищенный водород поступает на стадию ожижения. На практике этот процесс в основном реализуется путем дросселирования (эффекта Джоуля-Томсона) потока водорода высокого давления с внешним дентандерным циклом предохлаждения, обеспечивающим постепенное доведение водорода до криогенных температур 77, 65 и 21-24 К или с использованием гелиевого цикла (гелиевый водородный ожижитель) охлаждения водорода. Отметим, что схема гелиевого водородного ожижителя характеризуется отсутствием высоких давлений (несколько десятков атм.) водорода, однако

## УД-31

ее недостаток состоит в сложности технологической схемы, а классическое дросселирование характеризуется высоким давлением (порядка 150 атм.), но технологическая схема весьма проста. Процесс ожижения водорода «нормального» состава до р-H<sub>2</sub> совмещают с реакцией ОПП в реакторах водородного ожижителя с использованием специальных катализаторов, среди которых можно отметить нанесенные системы на основе оксида алюминия, содержащего такие нанесенные металлы, как Ni, Co, Fe в количестве 8-10 масс.%

С целью восстановления и развития технологии получения жидкого пара-водорода в России в Институте катализа создана и модернизирована проточная установка для изучения катализаторов и процесса орто-пара конверсии водорода на азотном уровне. Установка оснащена интегрированной новой двух детекторной хроматографической системой анализа, позволяющей определять примеси кислорода в водороде и изменение соотношения орто-пара водорода. С использованием современного отечественного сырья приготовлены каталитически активные в процессах орто-пара конверсии и очистки от кислорода Me<sup>2+</sup>-алюминиевые системы, содержащие переходные элементы никеля, кобальта, меди, а также железа.

В работе обсуждаются результаты исследования каталитических свойств приготовленных Me<sup>2+</sup>-алюминиевых систем в процессах орто-пара конверсии водорода при 77 К и его тонкой каталитической доочистки от примесей кислорода, полученные с использованием созданной в Институте катализа и модернизированной проточной установки для изучения катализаторов и процесса орто-пара конверсии водорода на азотном уровне.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке Центра НТИ «Водород как основа низкоуглеродной экономики».

### **Литература:**

- [1] Буянов Р.А. // Кинетика и катализ. 1960. Т.1. С. 306-308.
- [2] Буянов Р.А., Пармон В.Н. // Катализ в промышленности. 2017. Т. 17. С. 390-398.
- [3] Жужгов А.В., Криворучко О.П., Исупова Л.А., Мартьянов О.Н., Пармон В.Н. // Катализ в промышленности. 2017. Т. 17. С. 346-358.
- [4] Кузьменко И.Ф., Морковкин И.М., Сайдадь Г.И., Безруков К.В., Румянцев Ю.Н. // Технические газы. 2009. № 2. С. 31.

## УД-32

# Сорбционные характеристики накопителей водорода на основе Ti-Cr-V, синтезированных методом электродугового плавления и в плазме аномального тлеющего разряда

Жданов А.Е., Сыртанов М.С.  
ФГАОУ ВО НИ ТПУ, Томск, Россия  
aez14@tpu.ru

Водород является одним из наиболее перспективных носителей возобновляемой энергии. Одной из актуальных целей на сегодняшний день, является поиск оптимальных материалов для хранения водорода, которые могли бы иметь более высокую объемную плотность, чем сжатый и/или жидкий водород. Одними из наиболее перспективных материалов накопителей водорода являются интерметаллиды на основе Ti благодаря своей доступности в РФ и емкости по водороду, которая составляет около 3.5-4 масс%. [1]. Целью данной работы являлось синтез сплава TiVCr методом плавления в плазме аномального тлеющего разряда и с помощью дугowego плавления и исследование структурно-фазового состояния.

Для синтеза материалов со стехиометриями  $Ti_{33}V_{33}Cr_{33}$  и  $Ti_{21.5}V_{40}Cr_{38.5}$ , использовались порошки титана, ванадия и хрома. Образцы были получены методами аномального разряда и электродуговой плавкой. После синтеза материалов, проводился 48-часовой отжиг при температуре 1400 °C [2].

Элементный анализ показал, что синтезированные сплавы методами плавления в плазме аномального тлеющего разряда, является достаточно однородными и соответствуют стехиометрическому составу, близкому к  $Ti_{21.5}V_{40}Cr_{38.5}$  и в случае  $Ti_{33}V_{33}Cr_{33}$ , на образцах, полученных методом электродуговой плавкой, наблюдаются спектры с содержанием кислорода.

На дифрактограммах, для всех образцов наблюдаются рефлексы основной фазы TiVCr с ОЦК-решеткой, а также фазы  $Ti_3O$  с ГПУ-модификацией. Параметры решеток для образцов:  $Ti_{21.5}V_{40}Cr_{38.5}$  электродуговой – 2.9980 Å,  $Ti_{21.5}V_{40}Cr_{38.5}$  плавление в плазме аномального тлеющего разряда – 3.0028 Å,  $Ti_{33}V_{33}Cr_{33}$  электродуговой – 3.0257 Å,  $Ti_{33}V_{33}Cr_{33}$  плавление в плазме аномального тлеющего разряда – 3.0299 Å.

Циклические процессы сорбции/десорбции проводились непосредственно после активационной обработки в едином технологическом цикле в автоматическом режиме «PCI» при температуре 120 °C. На рисунке 1а и 1б, представлены данные первых трех циклов для материалов накопителей  $Ti_{21.5}V_{40}Cr_{38.5}$ . На рисунке 1в и 1г, представлены данные первых шести циклов для материалов накопителей  $Ti_{33}V_{33}Cr_{33}$ .

## УД-32

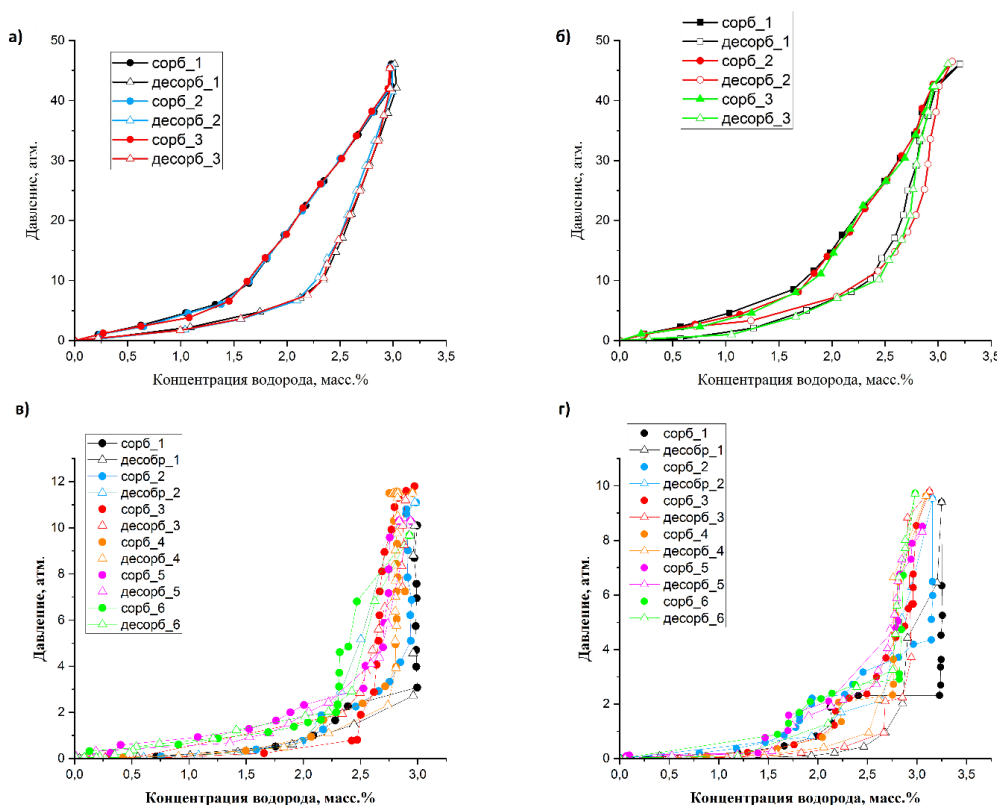


Рис. 1. PCI кривые сорбции/десорбции порошков  $Ti_{21.5}V_{40}Cr_{38.5}$ , полученных, а – методом электродуговой плавки, б – методом плавления в плазме аномального тлеющего разряда, и  $Ti_{33}V_{33}Cr_{33}$  полученных, в – методом электродуговой плавки, г – методом плавления в плазме аномального тлеющего разряда

По данным рисунков 3.6 и 3.7, можно сделать вывод, что материал-накопитель со стехиометрией в среднем  $Ti_{33}V_{33}Cr_{33}$  имеет большую сорбционную емкость на 1.13%, в отличии от  $Ti_{21.5}V_{40}Cr_{38.5}$ , а также метод плавления в плазме аномального тлеющего разряда имеет на 8.1% больше максимальную сорбционную емкость материала при первом наводороживании накопителя  $TiVCr$ , по сравнению с методом электродуговой плавки. Так же стоит отметить, что наличие фазы оксида в сплаве, приводит к уменьшению максимальной сорбционной емкости.

**Благодарности:** Исследование выполнено при финансовой поддержке Государственного задания в рамках научного проекта № FSWW-2021-0017.

### Литература:

- [1] Ажажа В. М. и др. Материалы для хранения водорода : анализ тенденции развития на основе данных об информационных потоках //Вопросы атомной науки и техники. – 2006.
- [2] Zhdanov A. E. et al. Synthesis of  $Ti_{21.5}V_{40}Cr_{38.5}$  alloy by abnormal glow discharge plasma //Materials Letters. – 2023. – Т. 335. – С. 133736

## УД-33

### Комплексная оценка изменения механических характеристик стали под влиянием водорода высокого давления

Цветков А.С., Харьков А.А., Яхимович В.А., Альхименко А.А., Шапошников Н.О.  
*Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,  
Санкт-Петербург, Россия  
tsvetkov\_as@spbstu.ru*

В настоящее время многие страны рассматривают водородную энергетику как одно из ключевых направлений национальных низкоуглеродных стратегий. Перспективными областями использования водорода как энергоресурса являются: производство, транспортировка и хранение тепло- и электроэнергии, а также промышленное и бытовое применение.

Развитие водородной энергетики (в том числе на основе природного газа) требует большого объема различных исследований, в частности механических и усталостных испытаний материалов взаимодействующих с водородсодержащими средами (метано-водородными смесями с различным содержанием водорода) под высоким давлением. Подобные испытания требуют сложного специализированного оборудования, включающего машины нагружения, герметичные емкости для испытания образцов при высоком давлении газа, системы обеспечения безопасности, а также непосредственное четкое методическое сопровождение исследований и критерии оценки результатов испытаний. Проведение комплексной оценки воздействия водорода на материалы газотранспортной инфраструктуры с целью возможной транспортировки метано-водородных смесей относится к числу приоритетных направлений работы Научно-технологического комплекса «Новые технологии и материалы» Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого.

Основной проблемой взаимодействия в системе «металл-водород» является снижение пластичности в результате охрупчивающего действия водорода. Вследствие чего могут произойти хрупкое разрушение и отказ оборудования в полевых условиях. Выявление закономерностей изменения механических свойств трубных сталей под влиянием водорода является актуальной задачей [1-3].

Для оценки изменения механических характеристик трубных сталей под влиянием водорода высокого давления практикуется:

- Проведение наводороживания в автоклавах предварительно нагруженных образцов. Методика исследований применяется для определения уровня  $K_{IH}$  за счет оценки подраста трещины в соответствии с ASTM E1681, ASME B31.12 и ASME BPVC-VIII-3-KD-1040.

- Нагрузка образцов с различной скоростью деформации непосредственно в среде водорода. Для проведения растяжения может быть использован специально сконструированный испытательный стенд на базе разрывной машины. В автоклаве реализована возможность перемещения штоков при сохранении заданного давления газа в рабочей камере. Благодаря испытаниям по методике ASTM G129 и ASTM G142 возможно оценить влияние водорода высокого давления на изменение механических характеристик.

## УД-33

- Пригодность стали в среде водорода и определение показателя охрупчивания также может быть выполнено по результатам серии испытаний по разрыву дисковых образцов постепенно возрастающим давлением (в соответствии с ISO 11114–4 и ASTM F1459).

Приведенные выше испытания могут рассматриваться отдельно, но для исследовательского потенциала не являются взаимозаменяемыми, а позволяют охарактеризовать изменение пластических и прочностных характеристик, а также трещиностойкости под влиянием водорода высокого давления.

При этом в настоящее время в зарубежной практике четкие критерии оценки пригодности металла труб к водородной эксплуатации (по стандарту ASME B31.12) имеют только испытания по определению  $K_{IH}$ . Оценка по коэффициентам пластичности при растяжении с медленной скоростью деформации в среде водорода, а также по показателю охрупчивания, используемому при оценке стойкости материалов газовых баллонов, требует наполнения эмпирической базы.

В данной работе рассмотрены исследовательские методы, отмечены открытые вопросы и представлен пример комплексной оценки применимости трубной стали в среде водорода высокого давления при механических испытаниях.

**Благодарности:** Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках программы Научного центра мирового уровня: Передовые цифровые технологии (контракт № 075-15-2022-311 от 20 апреля 2022 года).

### **Литература:**

- [1] Brauer H., Slimm M., Wanzenberg E., Henel M., Huising O.J. // Pipeline technology. 2020. V.1. P. 16–29.
- [2] Пышминцев И.Ю., Гизатуллин А.Б., Девятерикова Н.А., Лаев К.А., Цветков А.С., Альхименко А.А., Шапошников Н.О., Куракин М.К. // Известия вузов. Черная металлургия. 2023; Т.66. №1. С. 44–51.
- [3] Tsvetkov A.S., Shaposhnikov N.O., Yakhimovich V.A., Kurakin M.K., Lapechenkov A.A. // Key Engineering Materials. 2023. V. 943. P. 85–89.



## УД-34

### Применимость стали K52 для транспортировки и хранения водородсодержащих сред

Николаева А.Г.<sup>1</sup>, Цветков А.С.<sup>1</sup>, Дагаев С.Е.<sup>1</sup>, Симбухов И.А.<sup>2</sup>

*1 – Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,  
Санкт-Петербург, Россия*

*2 – УК «Уральская Сталь», Москва, Россия  
nikolaeva\_ag@spbstu.ru, i.simbuhov@z-t-z.ru*

Для широкомасштабного развития водородной энергетики необходимо обеспечить безопасную транспортировку больших объемов водорода и водородсодержащих газовых смесей от производителя к потребителю. Для этих целей с большой долей вероятности могут быть использованы существующие трубные стали и магистральные газопроводы. Используемые в настоящее время в мире водородопроводы имеют малый диаметр и не могут обеспечить требуемый объем перекачки.

Материальное обеспечение газопроводов требует оценки возможности применения при планируемом эксплуатационном давлении из-за особенностей взаимодействия с водородом. Помимо стандартных показателей качества сталь должна иметь высокие показатели сопротивления водородному охрупчиванию, которое проявляется главным образом в снижении пластичности и трещиностойкости сталей. Автоклавные испытания с использованием метано-водородных смесей позволяют обеспечивать максимальное приближение к предполагаемым условиям эксплуатации стальных труб. В связи с чем для исследования водородного охрупчивания требуются специализированные установки и методы испытаний для оценки стойкости стали в среде водорода и водородсодержащих газовых смесей под высоким давлением [1-4].

В мировой практике оценка пригодности металла труб к водородной эксплуатации проводится по стандарту ASME B31.12. При этом проектирование трубопровода на основе фактических свойств материала в среде водорода осуществляется согласно подходу «В».

Оценка склонности к водородному охрупчиванию металла трубы Загорского трубного завода, выполненной из стали K52 производства комбината Уральская сталь, в данной работе проведена по методу растяжения с медленной скоростью деформирования непосредственно в газообразной среде под давлением. При исследованных параметрах и соотношении метана и водорода в смеси значительного снижения пластичности не выявлено.

Кроме этого, выполнена оценка соответствия пороговому значению коэффициента интенсивности напряжений в водородсодержащей среде ( $K_{IH}$ ) при определении вязкости разрушения (трещиностойкости). Последнее особенно интересно при оценке возможности использования стали в среде водорода, т.к. имеет четкий критериальный показатель. Методика определения  $K_{IH}$  и требования к водородным системам высокого давления описаны в ASME BPVC (раздел VIII, подраздел 3, статья KD-10). Данные исследования позволяют получить результаты, используемые для проектирования систем на основе

## УД-34

испытанных материалов и условий, а также для предотвращения нежелательных последствий, связанных с воздействием водорода в процессе эксплуатации.

Применимость стали K52 для транспортировки и хранения метано-водородных газовых смесей с использованием методик по определению механических характеристик непосредственно в среде под давлением, а также для определения  $K_{IH}$  в среде водорода позволяют получить характеристики металла непосредственно для предполагаемых условий транспортировки и хранения, а в перспективе повысить обоснованность принятия решений при разработке мероприятий по использованию труб из данной стали с соблюдением требований надежности и безопасности.

**Благодарности:** Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках программы Научного центра мирового уровня: Передовые цифровые технологии (контракт № 075-15-2022-311 от 20 апреля 2022 года).

### Литература:

- [1] Nanninga N.E., Levy Y.S., Drexler E.S., Condon R.T., Stevenson A.E., Slifka A.J. // Corrosion Science. 2012. V. 59. P. 1–9.
- [2] Thanh Tuan Nguyen, Jaeyeong Park, Woo Sik Kim, Seung Hoon Nahm, Un Bong Beak // International Journal of Hydrogen Energy. 2020. V. 46. № 3. P. 2368–2381.
- [3] Tsvetkov A.S., Shaposhnikov N.O., Yakhimovich V.A., Kurakin M.K., Lapechenkov A.A. // Key Engineering Materials. 2023. V. 943. P. 85–89.
- [4] Shaposhnikov N.O., Tsvetkov A.S., Streklovskaya D.A., Nikolaeva A.G., Devyaterikova N.A. // Key Engineering Materials. 2023. V. 943. P. 91–96.

## УД-35

### Исследование наводороживания трубных сталей с применением электрохимических методов

Стрекаловская Д.А., Николаева А.Г., Цветков А.С., Колотий А.И., Колесов С.С.  
*Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,  
Санкт-Петербург, Россия  
darya.strek@gmail.com*

Развитие водородной энергетики неразрывно связано с актуализацией решений, связанных с транспортировкой водорода и водородсодержащих сред. Логичным решением является использование существующей в РФ развитой сети трубопроводов применяемой для транспортировки газа и других ресурсов. Блокатором выступает лишь вопрос стойкости низколегированных сталей в среде водорода, так как известны механизмы разрушения данных материалов, связанные с водородным охрупчиванием [1-2]. Для оценки склонности трубных сталей к подобному типу разрушения применяются различные методы лабораторных исследований, например, автоклавные, механические или электрохимические [3]. У электрохимических методов исследований существуют явные преимущества, заключающиеся в относительной простоте и сроках проведения испытаний, а также в доступности оборудования. Электрохимические исследования позволяют оценить степень наводороживания и водородопроницаемости трубных сталей. Оценка наводороживания металлов и изучение параметров диффузии водорода позволят сделать шаг в прогнозировании количества и скорости его проникновения в исследуемый металл. Результаты данных исследований позволят оценить дефектность материала и сделать предположения о его склонности к накоплению водорода и как следствие охрупчивающего действия водорода.

Для изучения процесса проникновения водорода в низколегированные углеродистые стали и его последующего поведения в работе были применены два электрохимических метода исследования. Первая часть исследования представляла собой проведение наводороживания образцов в двухэлектродной ячейке с использованием источника питания с последующей количественной оценкой водорода, проникшего в образец. Оценка количества диффузионно-подвижного водорода проводилась с использованием аналитической установки, представляющей собой эвдиометр, заполненный глицерином. Количество остаточного водорода определялось при помощи газовакуумной термической установки АВ-1. Методика исследования с наводороживанием образцов позволяет изучить склонность материалов к накоплению водорода и оценить его количество, которое остается в металле после наводороживания.

Вторая часть исследования была направлена на изучение водородопроницаемости и диффузии водорода в металл посредством электрохимического метода, основанного на катодной поляризации образцов в двухкамерной электролитической ячейке. Метод реализует процесс наводороживания плоского образца из исследуемого материала с одной его стороны и регистрацию прошедшего сквозь образец водорода методом

## УД-35

потенциостатической поляризации с другой стороны. Получаемая поляризационная кривая отображает проникновение потока водорода через образец и позволяет выполнить расчет характеристик диффузии водорода.

Для испытаний были выбраны низколегированные трубные стали, отобранные из основного металла и сварного соединения труб с различной структурой. В результате исследований были получены данные о наводороживании образцов, о количестве диффузионно-подвижного и остаточного водорода. Также получены параметры диффузии водорода такие как: эффективный коэффициент диффузии, показатель водородной проницаемости, концентрация водорода в поверхностном слое решетки на зарядной стороне, плотность ловушек водорода и др. Результаты показали различие в способности к проникновению и прохождению водорода сквозь образец на различных участках металла труб, а также влияние имеющихся структурных несовершенств на параметры диффузии водорода в металл.

**Благодарности:** Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках программы Научного центра мирового уровня: Передовые цифровые технологии (контракт № 075-15-2022-311 от 20 апреля 2022 года).

### **Литература:**

- [1] Tsvetkov A.S., Shaposhnikov N.O., Yakhimovich V.A., Kurakin M.K., Lapechenkov A.A. // Key Engineering Materials. 2023. V. 943. P. 85–89.
- [2] Brauer H., Slimm M., Wanzenberg E., Henel M., Huising O.J. // Pipeline technology. 2020. V.1. P. 16–29.
- [3] Shaposhnikov N.O., Tsvetkov A.S., Strelkovskaya D.A., Nikolaeva A.G., Devyaterikova N.A. // Key Engineering Materials. 2023. V. 943. P. 91–96.

## УД-36

### Разработка автоматизированного комплекса и изучение процессов сорбции-десорбции водорода в функциональных и конструкционных материалах

Кудияров В.Н., Лидер А.М., Гаранин Г.В., Эльман Р.Р., Курдюмов Н.Е.

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия  
kudiyarov@tpu.ru*

Изучение процессов сорбции и десорбции водорода представляет интерес для различных фундаментальных и прикладных задач. В области водородной энергетики необходимо разрабатывать и испытывать материалы-накопители водорода. К характеристикам накопителей водорода относятся: максимальная емкость, температура и давление процессов сорбции и десорбции водорода, скорость сорбции и десорбции водорода, циклическая стабильность. В ядерной энергетике и в тех отраслях промышленности, где различные материалы (стали, сплавы циркония, титановые сплавы) подвергаются наводороживанию и охрупчиванию необходимо разрабатывать методы защиты от проникновения водорода. Для защиты материалов от проникновения водорода на их поверхность наносят покрытия или модифицируют различными воздействиями. Изучение эффективности методов защиты возможно при изучении и сравнении процессов сорбции и десорбции водорода материалами до и после нанесения покрытий/модифицирования поверхности. В этой связи, актуальным является разработка программно-аппаратных комплексов для высокоточного определения сорбционных и десорбционных характеристик по водороду различных материалов, в том числе в новых функциональных материалах, как в ручном, так и в полностью автоматическом режимах проведения исследования.

Коллективом Томского политехнического университета разработан автоматизированный комплекс по изучению взаимодействия водорода с материалами с максимальным рабочим давлением 50 атм., температурным диапазоном от температуры жидкого азота до 900 градусов Цельсия, реализованы автоматические режимы откачка, напуск, РСІ-сорбция, РСІ-десорбция. Апробация разработанного комплекса выполнена с применением интерметаллического соединения LaNi<sub>5</sub>. Дополнительно разработаны стенды по изучению проницаемости водорода в конструкционных материалах, изучения стойкости материалов к водородному охрупчиванию, по испытанию материалов-накопителей водорода. Получены новые результаты о влиянии параметров формирования и обработки материалов, а также их состава, на взаимодействие с водородом.

**Благодарности:** Работа выполнена в рамках программы развития ТПУ и при финансовой поддержке Государственного задания «Наука» в рамках научного проекта № FSWW-2023-0005.

## УД-37

# Модифицированный метод построения изотермы давление-состав материала накопителя водорода на автоматизированном комплексе Gas Reaction Automated Machine (GRAM)

Халеев Д.Е., Лидер А.М., Кудияров В.Н., Гаранин Г.В.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, Томск, пр. Ленина, 30, 634050

deh6@tpu.ru

Автоматизированный комплекс по наводороживанию и десорбции материалов (GRAM), разработанный в лаборатории перспективных материалов и обеспечения безопасности водородных энергосистем на базе Томского Политехнического Университета, представляет собой волюметрический аппарат типа Сивертса. Это система, предназначенная для получения вакуума и подачи газов в реакционную камеру, позволяющая измерять кинетику сорбции и десорбции газа в твердом теле при регулируемой температуре и давлении. Комплекс позволяет получить информацию о скорости и механизмах абсорбции и десорбции газа из твердого тела, а также позволяет измерять равновесные давления в системе при постоянной температуре [1]. Для управления GRAM используется разработанная АСУ ТП под названием GramQt. Данное ПО позволяет автоматизировать эксперимент, контролирует пневматическую систему клапанов, использует систему измерительных устройств для определения давления и температуры. Один из модулей GramQt был разработан для автоматизации эксперимента построения изотермы давление-состав (PCI) материалов накопителей водорода на GRAM.

Используя классическую методику PCI, был построен гистерезис изотермы давление-состав материала  $\text{LaNi}_5$ . Массовый процент поглощенного водорода по завершении процесса сорбции равен  $w = 1$  масс. %, по завершении процесса десорбции  $w = 0,1$  масс. % (Рис. 1а). Максимальное значение изменения давления в камере в ходе процесса сорбции составляет  $\Delta P_c = 0,03$  бар и максимальное изменение в ходе десорбции составляет  $\Delta P_d = -0,03$  бар (Рис. 1б). Время построения гистерезиса изотермы составило 172 минуты.

Для снижения времени цикла сорбции-десорбции при построении изотермы давление-состав предлагается использовать повышенную скорость поглощения водорода в ходе превращения  $\alpha$ -фазы в  $\beta$ -фазу материала на участке давления плато изотермы.

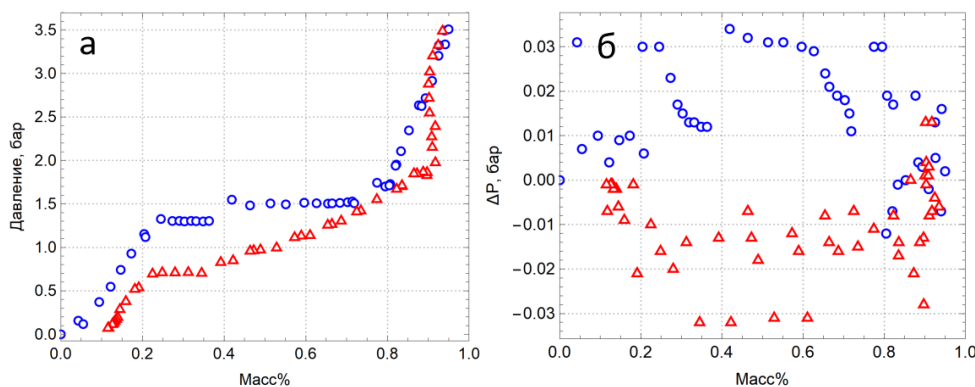


Рис. 1. а) изотерма давление-состав материала  $\text{LaNi}_5$ , б) параметр изменения давления водорода в камере  $\Delta P$  при построении изотермы классическим методом PCI

## УД-37

Была разработана модифицированная методика PCI, где полученные значения изотермы первого цикла сорбции и десорбции водорода используются в расчете динамического шага давлений для последующих циклов эксперимента. К значениям изотермы, находящимся в области давления плато, применяется алгоритм модификации: на данном участке изотермы удаляется часть точек таким образом, чтобы величина изменения давления в камере  $\Delta P$  отражала повышенную скорость поглощения водорода в области давления плато. Таким образом, получается модифицированный профиль изотермы, в котором давление повышается не линейно, а в соответствии с текущим содержанием водорода в материале.

Данные первого цикла PCI были использованы для расчета профиля изотермы, по которому был проведен второй цикл сорбции и десорбции водорода в  $\text{LaNi}_5$ . Максимальная сорбционная емкость соответствует значению, полученному классическим методом ( $w = 1$  масс. %) (Рис. 2а). Однако значения максимальных величин  $\Delta P_c$  и  $\Delta P_d$  в модифицированном методе по отношению к максимальным величинам  $\Delta P_c$  и  $\Delta P_d$  в классическом методе выросли в 3 и 1,6 раз соответственно (Рис. 2б). В результате, время построения гистерезиса, при использовании модифицированного профиля PCI, составило 132 минуты.

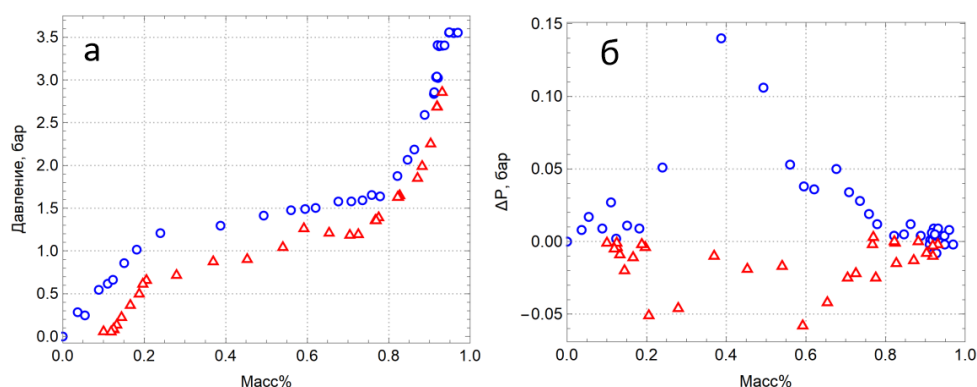


Рис. 2. а) изотерма давление-состав материала  $\text{LaNi}_5$ , б) параметр изменения давления водорода в камере  $\Delta P$  при построении изотермы модифицированным методом PCI

Автоматизированный комплекс GRAM под управлением GramQt позволяет экспериментально построить изотермы давление-состав материалов накопителей водорода. Цикла сорбции и десорбции материала  $\text{LaNi}_5$  классическим методом PCI занял 172 мин. Был разработан модифицированный метод построения PCI, который позволяет добиться уменьшения времени цикла. Время, необходимое для построения гистерезиса, при использовании модифицированного профиля PCI меньше на 40 минут или на 23%, чем при построении изотермы давление-состав классическим методом.

### Литература:

[1] Разработка автоматизированного комплекса для изучения процессов сорбции-десорбции водорода в твердых телах / В. Н. Кудияров, А. М. Лидер, И. Саквин [и др.] // Водород. Технологии. Будущее : сборник тезисов докладов Всероссийской научно-практической конференции, г. Томск, 23-24 декабря 2020 г. — Томск : Изд-во ТПУ, 2021. — [С. 33].

## Участники конференции

### **АЛМАЕВА Дарья Юрьевна**

Институт катализа СО РАН  
Новосибирск, Россия  
almaeva@catalysis.ru

### **АЛЬМЯШЕВА Оксана Владимировна**

Санкт-Петербургский государственный  
электротехнический университет «ЛЭТИ»  
Санкт-Петербург, Россия  
almjasheva@mail.ru

### **АЛПАЦКИЙ Игорь Вячеславович**

Акционерное общество  
"Санкт-Петербургский "ИЗОТОП"  
Санкт-Петербург, Россия

### **БАЗАРОВ Роман Евгеньевич**

Новосибирский областной  
инновационный фонд  
Новосибирск, Россия  
bre@nso.ru

### **БОЛТЕНКОВ Вадим Владимирович**

Институт катализа СО РАН  
Новосибирск, Россия  
vadim\_boltenkov@catalysis.ru

### **БОНДАРЕВСКИЙ Роман Викторович**

Новосибирский профессионально-  
педагогический колледж  
Новосибирск, Россия  
ad1mir2al@yandex.ru

### **БУРМАТОВА Мария Антоновна**

Институт катализа СО РАН  
Новосибирск, Россия

### **БУХТИЯРОВ Валерий Иванович**

Институт катализа СО РАН  
Новосибирск, Россия  
vib@catalysis.ru

### **ВОРАКСО Иван Андреевич**

Российский химико-технологический  
университет имени Д.И. Менделеева  
Москва, Россия  
vorakso.i.a@muctr.ru

### **ГРАЧЕВ Евгений Кириллович**

Северский технологический институт  
НИЯУ МИФИ  
Северск, Россия  
e.k.grachev@gmail.com

### **ГРЕНЕВ Иван Васильевич**

Институт катализа СО РАН  
Новосибирск, Россия  
greneviv@gmail.com

### **ГРОМОВ Николай Владимирович**

Институт катализа СО РАН  
Новосибирск, Россия  
gromov@catalysis.ru

### **ДМИТРУК Кирилл Алексеевич**

Институт катализа СО РАН  
Новосибирск, Россия  
k.dmitruk@g.nsu.ru

### **ДОКУЧИЦ Евгений Владимирович**

Институт катализа СО РАН  
Новосибирск, Россия  
oschtan@catalysis.ru

### **ЖДАНОВ Андрей Евгеньевич**

Томский политехнический университет  
Томск, Россия  
aez14@tpu.ru

### **ЖУЖГОВ Алексей Викторович**

Институт катализа СО РАН  
Новосибирск, Россия  
faleks2010@gmail.com

### **ЖУРАВЛЕВ Андрей Николаевич**

АО "ВНИИЖТ"  
Москва, Россия

### **ЖУРЕНОК Ангелина Владимировна**

Институт катализа СО РАН  
Новосибирск, Россия  
angelinazhurenok@gmail.com

### **ЗАГОРУЙКО Андрей Николаевич**

Институт катализа СО РАН  
Новосибирск, Россия  
zagor@catalysis.ru

### **ЗУБАВИЧУС Ян Витаутасович**

ЦКП "СКИФ"  
Кольцово, Россия  
yvz@catalysis.ru

### **ИВАНОВА Василина Васильевна**

Новосибирский областной  
инновационный фонд  
Новосибирск, Россия  
ivvv@nso.ru



**КАЗАКОВА Ева Константиновна**

Институт катализа СО РАН  
Новосибирск, Россия  
eva@catalysis.ru

**КАШКАРОВ Егор Борисович**

Томский политехнический университет  
Томск, Россия  
ebk@tpu.ru

**КОЖЕВНИКОВ Иван Вячеславович**

Институт катализа СО РАН  
Новосибирск, Россия  
kiv@catalysis.ru

**КОЗЛОВ Денис Владимирович**

Институт катализа СО РАН  
Новосибирск, Россия  
kdv@catalysis.ru

**КОЗЛОВА Екатерина Александровна**

Институт катализа СО РАН  
Новосибирск, Россия  
kozlova@catalysis.ru

**КОРЖОВ Евгений Евгеньевич**

АНО «Агентство стратегических инициатив  
по продвижению новых проектов»  
Ростов-на-Дону, Россия  
korg14@yandex.ru

**КОСКИН Антон Павлович**

Институт катализа СО РАН  
Новосибирск, Россия  
koskin@catalysis.ru

**КРАВЧЕНКО Олег Витальевич**

ГБПОУ НСО «Новосибирский  
политехнический колледж»  
Новосибирск, Россия  
dozor501@mail.ru

**КРОТОВ Александр Сергеевич**

МГТУ им. Н.Э. Баумана  
Москва, Россия  
krotov@bmstu.ru

**КУДИЯРОВ Виктор Николаевич**

Национальный исследовательский  
Томский политехнический университет  
Томск, Россия  
kudiyarov@tpu.ru

**КУЗНЕЦОВ Алексей Николаевич**

Институт катализа СО РАН  
Новосибирск, Россия  
kan@catalysis.ru

**КУЗЬМИН Антон Валериевич**

Вятский государственный университет  
Киров, Россия  
a.v.kuzmin@yandex.ru

**КУКУШКИН Роман Геннадьевич**

Институт катализа СО РАН  
Новосибирск, Россия  
roman@catalysis.ru

**ЛИДЕР Андрей Маркович**

Национальный исследовательский  
Томский политехнический университет  
Томск, Россия  
lider@tpu.ru

**ЛОГУНОВА Светлана Сергеевна**

Институт катализа СО РАН  
Новосибирск, Россия  
logunova@catalysis.ru

**МАКОЛКИН Никита Вячеславович**

Институт катализа СО РАН  
Новосибирск, Россия  
makolkin@catalysis.ru

**МАТУС Екатерина Владимировна**

Институт катализа СО РАН  
Новосибирск, Россия  
matus@catalysis.ru

**МАШКОВЦЕВ Максим Алексеевич**

Институт высокотемпературной  
электрохимии РАН  
Екатеринбург, Россия  
Maxftf@yandex.ru

**МЕЛЬГУНОВ Максим Сергеевич**

Институт катализа СО РАН  
Новосибирск, Россия  
max@catalysis.ru

**МИЩЕНКО Денис Давыдович**

ЦКП "СКИФ" ИК СО РАН  
Новосибирск, Россия  
q14999@yandex.ru

**МОЗЖЕГорова Юлия Владимировна**  
Пермский национальный исследовательский  
политехнический университет  
Пермь, Россия  
juliagubaha@mail.ru

**НИЗОВСКИЙ Александр Иванович**  
Институт катализа СО РАН  
Новосибирск, Россия  
alexniz@inbox.ru

**НИКОЛАЕВА Анна Геннадьевна**  
Санкт-Петербургский политехнический  
университет  
Петра Великого  
Санкт-Петербург, Россия  
nikolaeva\_ag@spbstu.ru

**НЫРКОВА Евгения Владимировна**  
Новосибирский областной  
инновационный фонд  
Новосибирск, Россия  
niev@nso.ru

**ОЛЕЙНИКОВ Дмитрий Юрьевич**  
Национальный исследовательский  
Томский политехнический университет  
Томск, Россия  
dyo3@tpu.ru

**ОХЛОПКОВА Людмила Борисовна**  
Институт катализа СО РАН  
Новосибирск, Россия  
mila65@catalysis.ru

**ПИСАРЕВ Владимир Евгеньевич**  
Акционерное общество  
"Санкт-Петербургский "ИЗОТОП"  
Санкт-Петербург, Россия

**ПОПОВ Михаил Петрович**  
ФГУБН Институт химии твердого тела и  
механохимии СО РАН  
Новосибирск, Россия  
porov@solid.nsc.ru

**ПОПОК Евгений Владимирович**  
Национальный исследовательский  
Томский политехнический университет  
Томск, Россия  
evgensan@tpu.ru

**ПОТЁМКИН Дмитрий Игоревич**  
Институт катализа СО РАН  
Новосибирск, Россия  
potema@catalysis.ru

**ПУШИЛИНА Наталья Сергеевна**  
Национальный исследовательский  
Томский политехнический университет  
Томск, Россия  
pushilina@tpu.ru

**САДЫКОВ Владислав Александрович**  
Институт катализа СО РАН  
Новосибирск, Россия  
sadykov@catalysis.ru

**СЕДАНОВА Елизавета Павловна**  
Национальный исследовательский  
Томский политехнический университет  
Томск, Россия  
eps4@tpu.ru

**СИДЕЛЁВ Дмитрий Владимирович**  
Томский политехнический университет  
Томск, Россия  
sidelevdv@tpu.ru

**СИМБУХОВ Иван Анатольевич**  
ООО УК "Уральская сталь"  
Москва, Россия  
Fighter\_83@mail.ru

**СНЫТНИКОВ Павел Валерьевич**  
Институт катализа СО РАН  
Новосибирск, Россия  
pvsnyt@catalysis.ru

**СОБОЛЕВ Владимир Иванович**  
Институт катализа СО РАН  
Новосибирск, Россия  
visobo@catalysis.ru

**СОХОРЕВА Валентина Викторовна**  
Томский политехнический университет  
Томск, Россия  
sokhoreva@tpu.ru

**СТЕПАНЕНКО Сергей Александрович**  
Институт катализа СО РАН  
Новосибирск, Россия  
stepanenکو@catalysis.ru

**СТРЕКАЛОВСКАЯ Дарья Андреевна**

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого  
Санкт-Петербург, Россия  
darya.strek@gmail.com

**СУВОРОВА Марина Сергеевна**

Институт катализа СО РАН  
Новосибирск, Россия  
ms-suvorova@yandex.ru

**СУХОРУКОВ Дмитрий Алексеевич**

Институт катализа СО РАН  
Новосибирск, Россия  
dimons8218@gmail.com

**ТАРАСОВА Наталия Александровна**

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН  
Екатеринбург, Россия  
Natalia.Tarasova@urfu.ru

**ФЕДОСЕЕВА Юлия Владимировна**

Институт неорганической химии им А.В. Николаева СО РАН  
Новосибирск, Россия  
jjulia28@gmail.com

**ХАЛЕЕВ Дмитрий Евгеньевич**

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
Томск Россия  
deh6@tpu.ru

**ЦВЕТКОВ Антон Сергеевич**

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого  
Санкт-Петербург, Россия  
tsvetkov\_as@spbstu.ru

**ЧЕБОТОВ Александр Юрьевич**

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева  
Москва, Россия  
chebotov.a.i@muctr.ru

**ЧИБИРЯЕВ Андрей Михайлович**

Институт катализа СО РАН  
Новосибирск, Россия  
chibirv@catalysis.ru

**ШЕЛЕПОВА Екатерина Владимировна**

Институт катализа СО РАН  
Новосибирск, Россия  
shev@catalysis.ru

**ШИЛОВ Владислав Александрович**

Институт катализа СО РАН  
Новосибирск, Россия  
dubbmх97@gmail.com

**ШУТИЛОВ Алексей Александрович**

Институт катализа СО РАН  
Новосибирск, Россия  
alshut@catalysis.ru

**ЯКОВЛЕВ Вадим Анатольевич**

Институт катализа СО РАН  
Новосибирск, Россия  
yakovlev@catalysis.ru

**ЯХВАРОВ Дмитрий Григорьевич**

ИОФХ им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН  
Казань, Россия  
yakhvar@iopc.ru

## Содержание

<b>Пленарные лекции</b> .....	5
<b>ПЛ-1</b> Альмяшева О.В. <b>Материалы для водородной безопасности на атомных электростанциях</b> .....	7
<b>ПЛ-2</b> Козлова Е.А. <b>Фотокатализ на полупроводниках для получения водорода и валоризации растительной биомассы</b> .....	8
<b>ПЛ-3</b> Яхваров Д.Г. <b>Чёрный фосфор и его производные для каталитического и энергетического применения</b> .....	9
<b>ПЛ-4</b> Кротов А.С., Устюгова Т.Г., Крикунова М.П., Самохвалов Я.В., Полянский Н.Н. <b>Производство, транспортировка и использование жидкого водорода</b> .....	10
<b>ПЛ-5</b> Кузьмин А.В. <b>Разработки ВятГУ в области твердооксидных электрохимических устройств</b> .....	12
<b>ПЛ-6</b> Тарасова Н.А., Бедарькова А.О., Абакумова Е.В., Белова К.Г., Егорова А.О., Анимича И.Е. <b>Допированные слоистые перовскиты на основе <math>BaLa_nIn_nO_{3n+1}</math> как перспективные электролитные материалы для электрохимических устройств распределенной энергетики</b> .....	13
<b>Устные доклады</b> .....	15
<b>УД-01</b> Садыков В.А., Еремеев Н.Ф., Беспалко Ю.Н., Харина С.Н., Симонов М.Н., Федорова Ю.Е., Садовская Е.М., Боброва Л.Н., Краснов А.В., Михайленко М.А., Брызгин А.А., Коробейников М.В. <b>Получение синтез-газа и водорода из биотоплив в реакторах, оснащенных мембранами с селективной кислородной или водородной проницаемостью</b> .....	17
<b>УД-02</b> Матус Е.В., Никитин А.П., Созинов А.С., Хайрулин С.Р., <span style="border: 1px solid black; padding: 0 2px;">Исмагилов З.Р.</span> <b>Разработка высокоэффективных катализаторов для производства водорода из метана</b> .....	19

### УД-03

Охлопкова Л.Б., Просвирин И.П., Керженцев М.А., Сухова О.Б., Исмагилов З.Р.

**Стабильность никелевых катализаторов в комбинированной пароуглекислотной конверсии метана на никелевых катализаторах** ..... 21

### УД-04

Шутилов А.А., Зенковец Г.А., Симонов М.Н., Марчук А.С.

**Изучение влияния содержания Ni в высокоактивных никельзамещенных  $Ni_xCo_{1-x}Al_2O_4$  катализаторах реакции углекислотной конверсии метана в синтез-газ на их физико-химические и каталитические свойства** ..... 23

### УД-05

Шилов В.А., Бурматова М.А., Снытников П.В.

**Структурированный катализатор конверсии дизельного топлива в синтез-газ для питания топливных элементов** ..... 25

### УД-06

Журенок А.В., Васильченко Д.Б., Бердюгин С.Н., Козлова Е.А.

**Фотокатализаторы на основе g- $C_3N_4$  и благородных металлов для получения водорода под действием видимого света** ..... 27

### УД-07

Загоруйко А.Н., Микенин П.Е., Попов М.В., Чудакова М.В.

**Процесс хемосорбционно-каталитического разложения сероводорода на водород и серу с окислительной регенерацией хемосорбента** ..... 29

### УД-08

Чеботов А.Ю., Вораксо И.А., Растунова И.Л., Рощупкина Д.А.

**Регенерация перфторированных сульфокатионитных мембран в составе электролизёров с твёрдым полимерным электролитом** ..... 31

### УД-09

Шелепова Е.В., Максимова Т.А., Бауман Ю.И., Мишаков И.В., Ведягин А.А.

**Каталитический пиролиз метана для получения водорода и структурированного углерода: влияние параметров процесса** ..... 33

### УД-10

Низовский А.И., Шмаков А.Н., Куликов А.В., Супрун Е.А., Бухтияров В.И.

**Материал на основе алюминия для автономного источника водорода** ..... 35

### УД-11

Кашкаров Е.Б., Кроткевич Д.Г., Пушилина Н.С., Седанова Е.П., Забанов Ж.Г.

**Синтез и исследование свойств поддержек для мембран, полученных из прекерамической бумаги  $Al_2O_3$**  ..... 37

### УД-12

Мельгунов М.С., Леонова А.А., Аюпов А.Б., Гренев И.В., Потемкин Д.И., Рубанов А.Е.

**Варьирование адсорбционной селективности цеолита X для смесей  $H_2/CH_4/CO$  методом катионного обмена** ..... 39

### УД-13

Машковцев М.А., Поливода Д.О., Жиренкина Н.В.

**Технологии получения порошковых и керамических материалов на основе диоксида циркония для электрохимических устройств водородной энергетики** .....40

### УД-14

Кашкаров Е.Б., Копцев М., Гусев К.С., Сыртанов М.С.

**Микроструктура и водородная проницаемость высокоэнтропийных сплавов Nb-Ni-Ti-Zr-Co** ..... 41

### УД-15

Громов Н.В., Болтенков В.В., Медведева Т.Б., Огородникова О.Л., Маганов Р.Н., Шамсуллин А.И., Пармон В.Н.

**Получение полиолов путем гидролиза-гидрогенолиза растительного сырья на Mo-Ni-содержащих катализаторах** ..... 43

### УД-16

Попов М.П., Гонгола М.И., Гуськов Р.Д., Ковалев И.В., Чижик С.А., Немудрый А.П.

**Разработка методов аттестации катодных материалов для микротрубчатых твердооксидных топливных элементов** ..... 45

### УД-17

Мищенко Д.Д., Арапова М.В., Беспалко Ю.Н., Винокуров З.С., Шмаков А.Н.

**Структура и кислородный состав La- или Nd-замещенных  $Pr_2NiO_{4+\delta}$  в условиях, приближенных к рабочим для катода среднетемпературного твердооксидного топливного элемента** ..... 47

### УД-18

Вораксо И.А., Чеботов А.Ю., Растунова И.Л., Орехов А.В., Попов А.С.

**Методы повышения эффективности химического изотопного обмена водорода с водой в контактных устройствах мембранного типа** .....49

### УД-19

Мозжегорова Ю.В., Кортаев В.Н., Ильиных Г.В.

**Проблемы оценки жизненного цикла водорода в Российской Федерации** .....51

### УД-20

Сохорева В.В., Копцев М., Ломов И.В., Терешкина П.О., Олейников Д.Ю.

**Радиационно-модифицированные протонообменные мембраны для водородовоздушных топливных элементов** .....53

### УД-21

Олейников Д.Ю., Грудинин В.А., Сиделёв Д.В., Сохорева В.В.

**Сравнение активности каталитических слоев, полученных методами магнетронного и ультразвукового распыления** .....55

#### УД-22

Сиделёв Д.В., Грудинин В.А., Олейников Д.Ю., Сохорева В.В., Ломов И.В.

**Условия формирования каталитических слоёв методом магнетронного распыления ..... 57**

#### УД-23

Кузнецов А.Н., Волостников Э.А., Козлов Д.В.

**Модификация молибденом платиносодержащих электрокатализаторов для реакции электроокисления водорода в присутствии CO .....59**

#### УД-24

Грачев Е.К., Буйновский А.С., Зайцев Д.В., Болдышев Д.В., Муслимова А.В., Илекис В.М., Сыртанов М.С., Кругляков М.В.

**Исследование влияния режимов технологического процесса «hydrogen decrepitation» на свойства порошков гидридов отработавших магнитных сплавов системы Nd-Fe-B .....60**

#### УД-25

Маколкин Н.В., Сукнев А.П., Деревщиков В.С.

**Исследование Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов в реакции метанирования CO<sub>2</sub>.....62**

#### УД-26

Дмитрук К.А., Мазина О.И., Муха С.А., Комова О.В., Нецкина О.В.

**Синтез никельсодержащих катализаторов метанирования CO<sub>2</sub> методом твердофазного горения энергоёмких комплексов никеля.....64**

#### УД-27

Докучиц Е.В., Мальцев Г.И., Минюкова Т.П.

**Промотированные железосодержащие катализаторы гидрирования CO<sub>2</sub> в углеводороды .....66**

#### УД-28

Кукушкин Р.Г., Ковалевская К.С., Заикина О.О., Яковлев В.А.

**Гидропереработка липидов растительного происхождения в компоненты топлив с использованием катализаторов Ni/SiO<sub>2</sub> и Ni-Mo/ZSM-23. ....68**

#### УД-29

Сухоруков Д.А., Муха С.А., Озерова А.М., Комова О.В., Нецкина О.В.

**Синтез кобальтсодержащих катализаторов гидролиза боргидрида натрия методом горения энергоёмких комплексных соединений. ....70**

#### УД-30

Степаненко С.А., Коскин А.П., Яковлев В.А.

**Высокоселективные каталитические системы для технологии жидких органических носителей водорода .....72**

#### УД-31

Жужгов А.В., Исупова Л.А.

**Орто-пара конверсия водорода и его тонкая очистка от примесей кислорода, как основа для получения жидкого пара-водорода. ....74**

#### УД-32

Жданов А.Е., Сыртанов М.С.

**Сорбционные характеристики накопителей водорода на основе Ti-Cr-V, синтезированных методом электродугового плавления и в плазме аномального тлеющего разряда. ....76**

#### УД-33

Цветков А.С., Харьков А.А., Яхимович В.А., Альхименко А.А., Шапошников Н.О.

**Комплексная оценка изменения механических характеристик стали под влиянием водорода высокого давления. ....78**

#### УД-34

Николаева А.Г., Цветков А.С., Дагаев С.Е., Симбухов И.А.

**Применимость стали K52 для транспортировки и хранения водородсодержащих сред.....80**

#### УД-35

Стрекаловская Д.А., Николаева А.Г., Цветков А.С., Колотий А.И., Колесов С.С.

**Исследование наводороживания трубных сталей с применением электрохимических методов. ....82**

#### УД-36

Кудияров В.Н., Лидер А.М., Гаранин Г.В., Эльман Р.Р., Курдюмов Н.Е.

**Разработка автоматизированного комплекса и изучение процессов сорбции-десорбции водорода в функциональных и конструкционных материалах. ....84**

#### УД-37

Халеев Д.Е., Лидер А.М., Кудияров В.Н., Гаранин Г.В.

**Модифицированный метод построения изотермы давление-состав материала накопителя водорода на автоматизированном комплексе Gas Reaction Automated Machine (GRAM).....85**

Список участников конференции . ....87

Содержание.....91



Научное издание

**«Водород. Технологии. Будущее»**

**IV Всероссийская научно-практическая конференция**

5 – 6 октября, 2023 г., Новосибирск, Россия

Сборник тезисов докладов

**Под общей редакцией: академика РАН В.И. Бухтиярова,  
д.х.н. П.В. Снытникова, к.х.н. Д.И. Потемкина**

Составители: М.С. Суворова, С.С. Логунова

Компьютерная обработка: Ю.В. Климова, Т.О. Барсуков

Обложка: Е.К. Казакова

**Издатель:**

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
«Федеральный исследовательский центр «Институт катализа  
им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»  
630090, Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 5, ИК СО РАН  
<http://catalysis.ru>

E-mail: [bic@catalysis.ru](mailto:bic@catalysis.ru) Тел.: +7 383 330 67 71

**Электронная версия: адрес сайта конференции**

Издательский отдел Института катализа СО РАН

E-mail: [pub@catalysis.ru](mailto:pub@catalysis.ru) Тел.: +7 383 326 97 15

Объем: 5,8 МБ. Подписано к размещению: 04.10.2023.

Адрес размещения: <http://conf.nsc.ru/h2eco/ru>

Системные требования: i486; Adobe® Reader® (чтение формата PDF)

ISBN 978-5-906376-52-7