



**Інститут загальної та неорганічної хімії
ім. В.І. Вернадського НАН України**

**МАЛОГАБАРИТНЕ АВТОНОМНЕ ДЖЕРЕЛО
ЖИВЛЕННЯ НА БАЗІ БАТАРЕЇ ВОДНЕВО-
ПОВІТРЯНИХ ПАЛИВНИХ КОМІРОК ТА
ГЕНЕРАТОРА ВОДНЮ**

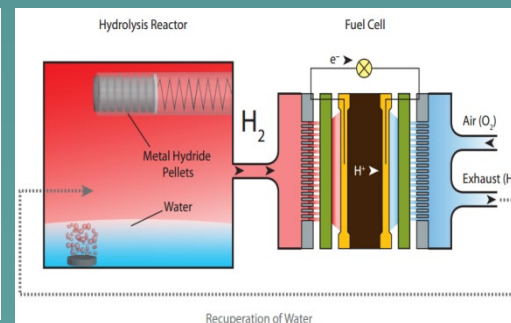
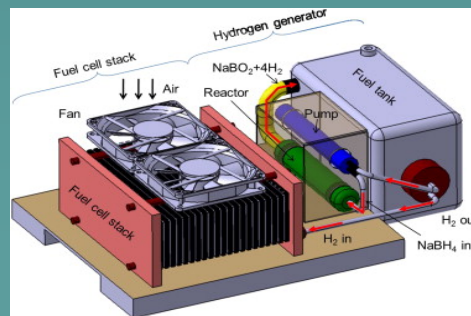
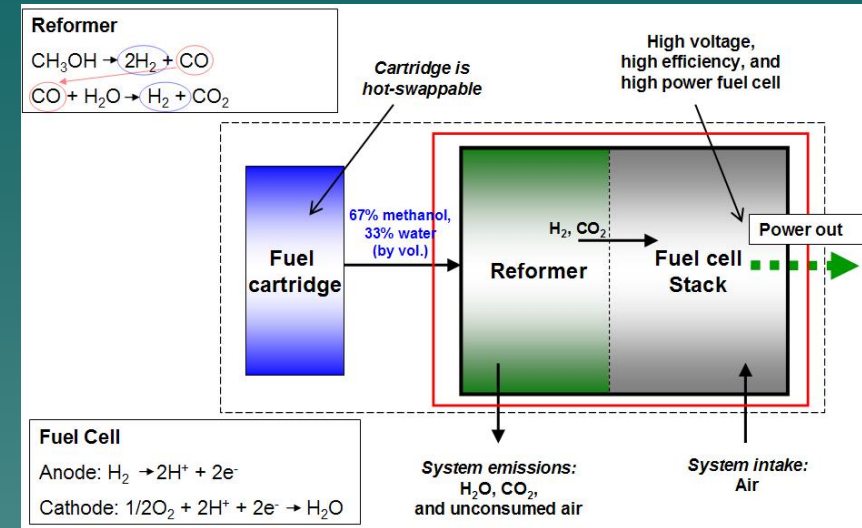
Ю.К. Пірський, Ф.Д. Манілевич, А.В. Куций

**XXIII МІЖНАРОДНА НАУКОВО-ПРАКТИЧНА ОНЛАЙН-КОНФЕРЕНЦІЯ
"ВІДНОВЛЮВАНА ЕНЕРГЕТИКА ТА
ЕНЕРГОЕФЕКТИВНІСТЬ У XXI СТОЛІТТІ"**

Київ, 19-20 травня 2022 року

Системи, які використовуються для створення портативних джерел енергії на основі паливних комірок з ПОМ 2

1. Метанольна паливна комірка (MFC): DMFC - Пряма метанольна ПК- RMFC – метанольна ПК з реформінгом (CO₂ + H₂ + воднева паливна комірка)
2. Воднева паливна комірка (HFC)
3. Борогідрид натрію (NaBH₄) і вода + HFC
4. Гідрид магнію (MgH₂) і вода + HFC
5. Алюміній і вода + HFC



Паливні комірки для безпілотних літальних апаратів (БПЛА)



БПЛА зі збільшеним ресурсом роботи (за рахунок використання паливних комірок) можуть знайти безліч застосувань:

- військова розвідка і наведення на ціль;
- аерофотозйомка і картографія;
- пошуково-рятувальні роботи;
- контроль громадського порядку і безпеки;
- спостереження за посівами у сільському господарстві;
- як елемент «розумних міст», зокрема, для управління рухом транспорту і скупченнями людей;
- доставка невеликих посилок, іграшок і різних навчальних посібників.



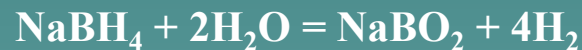
Гідроліз алюмінію



Застосовані методи активації алюмінію

- Легування легкоплавкими та електропозитивними металами (евтектикою Ga-In-Sn – 5 мас.%, Bi, Sb, Zn – по 3 мас.%);
- Механохімічна активація порошків ПА-4 та АСД-1 евтектикою Ga-In-Sn – 5 мас.% та графітом – 3 мас.% у міксерному кульовому млині та пресування у таблетки.

Гідроліз борогідриду натрію

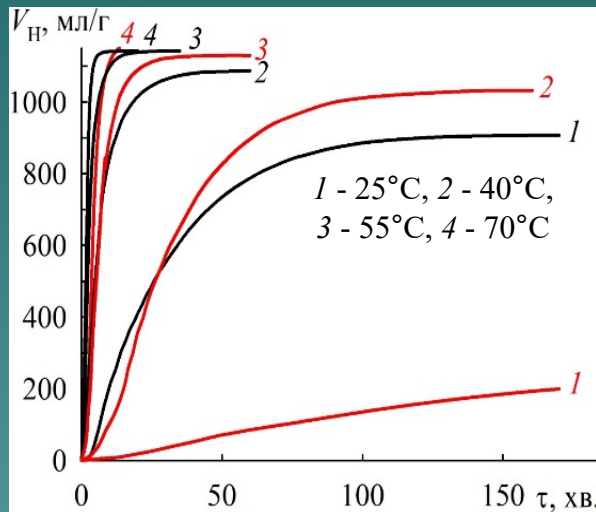


Умови гідролізу

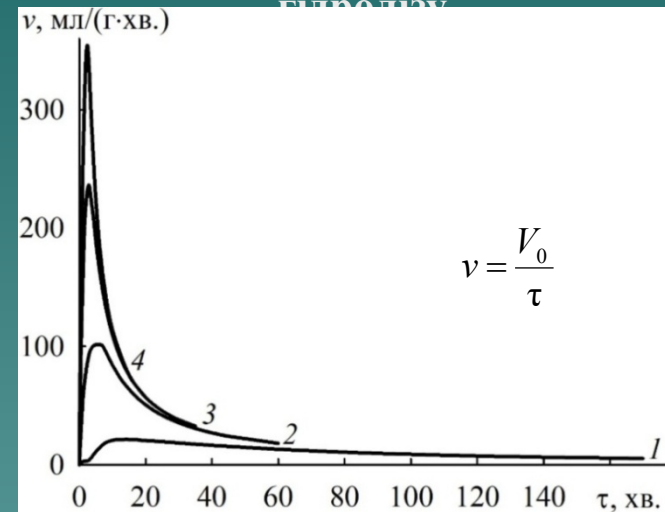
- Склад розчину: 10 % NaBH_4 + 5 % NaOH , початкова температура: кімнатна, кінцева температура: 60 ± 2 °С.
- Реактор: проточний плоский або циліндричний із оргскла, заповнений нанодисперсними платиновими каталізаторами, іммобілізованими на поверхні вуглецевої тканини або кордієриту стільникової структури, поверхнево модифікованого шаром Al_2O_3 . Прокачування розчину за допомогою перистальтичного насоса.

Закономірності гідролізу активованого алюмінію

Залежності об'єму виділеного водню від тривалості гідролізу



Залежності середньої швидкості виділення водню від тривалості гідролізу



Сплави:

Al + Ga-In-Sn (5 мас.%) (—) та Al + Ga-In-Sn (5 мас.%) + Zn (3 мас.%) (—)

- ❑ Введення в сплав Al + 5 мас.% евтектичного сплаву Ga-In-Sn добавки цинку (3 мас.%) призводить до значного зростання кількості виділеного водню, особливо при невисоких температурах гідролізу (25, 40 °C).
- ❑ При гідролізі зразки досліджених ЕАР на основі алюмінію швидко розтріскуються і руйнуються, в результаті чого максимальні значення середньої швидкості виділення водню досягаються в перші хвилини гідролізу.
- ❑ Підвищення температури викликає різке зростання швидкості виділення водню при гідролізі досліджених ЕАР.

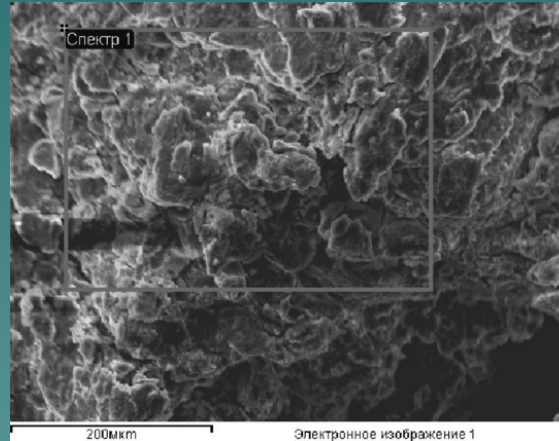
Порошки алюмінію: ПА-4: несферичний, розмір частинок <100 мкм; АСД-1: сферичний, розмір частинок <30 мкм.

Евтектичний сплав GaInSn: Склад (мас.%): Ga - 67, In - 22, Sn - 11. Температура плавлення: $10,7 \pm 0,3$ °С. Вміст у вихідній суміші: 5 мас.%

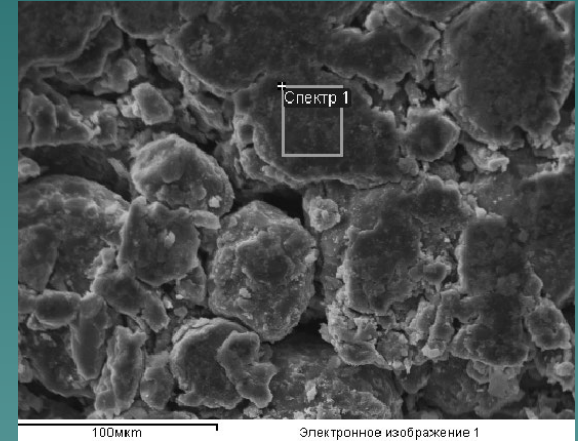
Порошки алюмінію перетирали разом з евтектикою GaInSn у планетарному кульовому млині (Fritsch Pulverisette Р6) зі сталевими кульками протягом 1 год. при 400 об./хв. (ПА-4) або 4 год. (АСД-1) та в керамічній ступці вручну.



Фото грудки, утвореної у млині активованим алюмінієвим порошком.



SEM-фото поверхні грудки, утвореної активованим порошком ПА-4: Al - 89,5, Ga - 4,8, In - 3,4, Sn - 2,3 мас.%. а

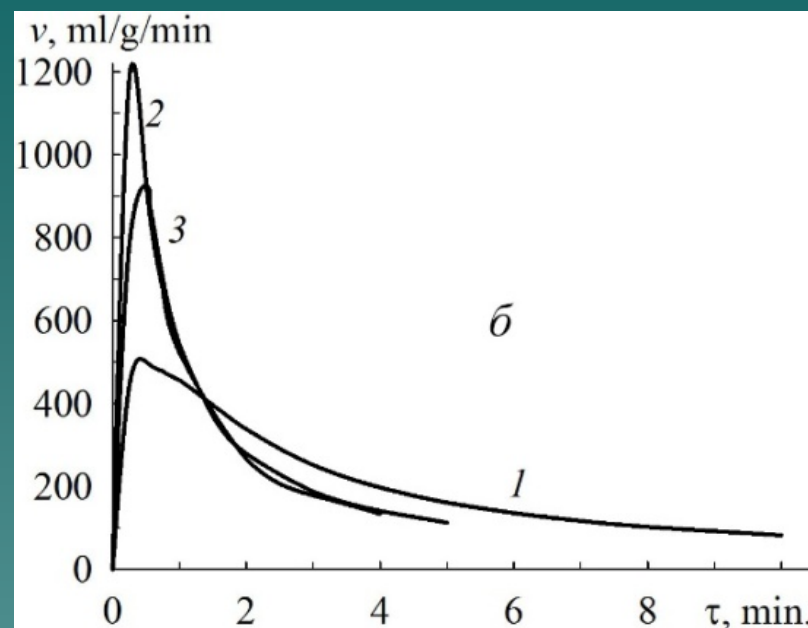
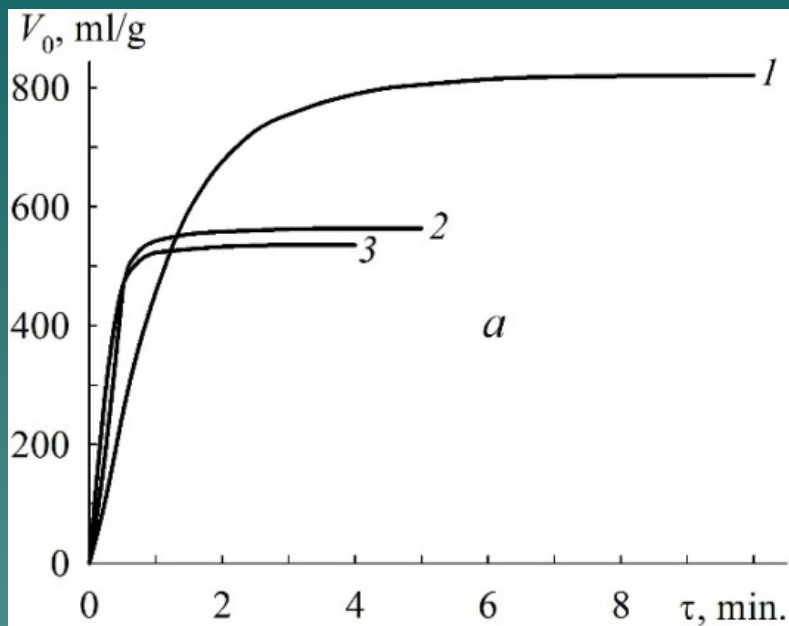


SEM-фото поверхні грудки, утвореної активованим порошком АСД-1: Al – 83,5, Ga – 8,9, In – 4,9, Sn – 2,7 %.

У планетарному млині лише частина активованого порошку утворювала грудку з евтектикою GaInSn, та прилипала до стінки камери млина. Решта порошку знаходились на дні млина.

Грудки були збагачені евтектичним сплавом ($\gg 5$ мас.%), локалізованим на поверхні зерен алюмінію, але розподіленим дуже нерівномірно. У керамічній ступці грудочки алюмінієвого порошку з евтектикою не утворювались.

Кінетика гідролізу механохімічно активованих алюмінієвих порошків



Залежності об'єму виділеного водню (*a*) та середньої швидкості його виділення (*б*) від тривалості гідролізу при 25°C наступних порошків: 1 - ПА-4, активований у ступці; 2 - АСД-1, активований у млині; 3 - ПА-4, активований у млині.

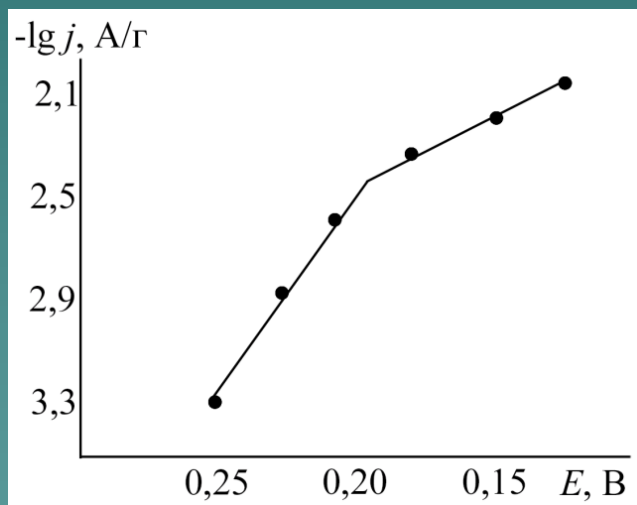
Механохімічна активація алюмінієвих порошків евтектикою GaInSn (5 мас.%) у планетарному кульовому млині та в керамічній ступці дозволяє отримувати матеріали, здатні виділяти водень з води з високою швидкістю при температурі 25°C.

Порошки алюмінію, які утворювали грудки у млині, реагували з водою швидше, ніж порошок, розтертий у ступці, але вихід водню при гідролізі останнього порошку був вищим, ніж при гідролізі порошків, розтертих у млині.

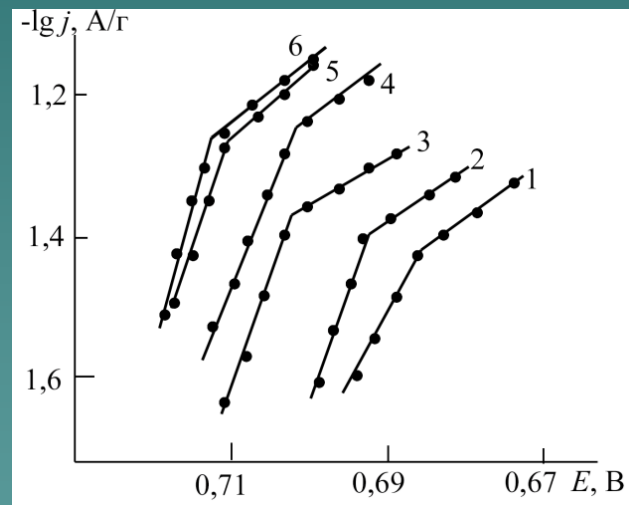
Вплив полівінілпіролідону на синтез та каталітичні властивості платиновмісних електрокаталізаторів Pt(40%)/XC-72 відновлення кисню в ПК

Умови синтезу електрокаталізаторів Pt(40%)/XC-72:

Розчин гексахлорплатинової кислоти H_2PtCl_6 , окислена сажа Vulcan XC-72, 1М розчин КОН для створення необхідного середовища (рН = 9-12), етиленгліколь, деіонізована вода, полівінілпіролідон (PVP) (С - 100 мг, D - 300 мг і F - 300 мг PVP) та 60 мл 30 % формальдегіду (Е і F). Режим нагріву - 130°C для А, 160°C для В, 140°C для С і D, 75°C для Е, F.



а



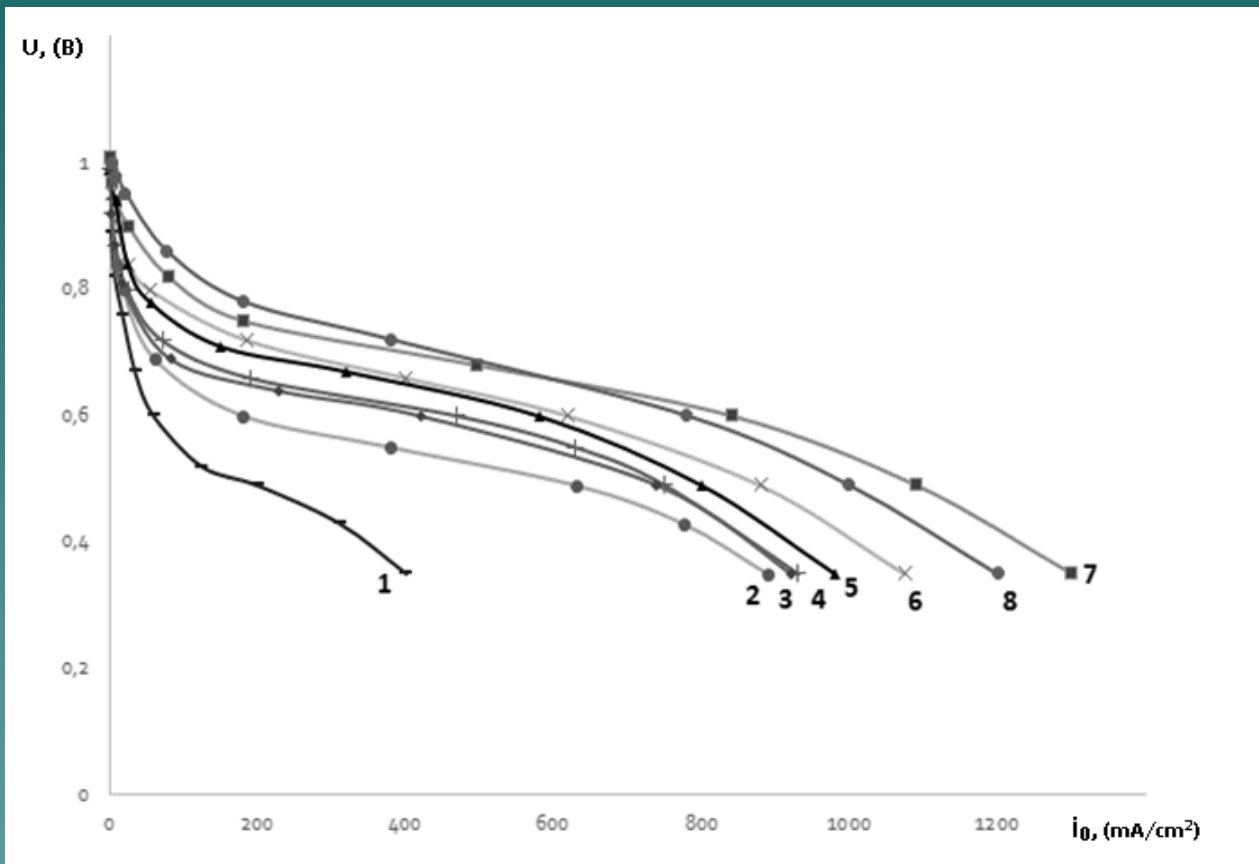
b

Рис. 1. Потенціостатичні поляризаційні криві відновлення кисню на підкладці сажа + 30 % PTFE (а) та Pt на сажі XC-72 у 0,5 М розчині H_2SO_4 для електрокаталізаторів (b): 1 – А; 2 - С (100 мг PVP, 140°C); 3 - В; 4 - D (300 мг PVP, 140°C); 5 – Е; 6 - F (300 мг PVP, 75°C).

Активність електрокаталізаторів Pt(40%)/XC-72 в реакції $EB O_2$::

F (300 мг PVP, 75°C) > E (75 °C) > D (300 мг PVP, 140°C) > В (160°C) > С (100 мг PVP, 140°C) > А (130°C) .

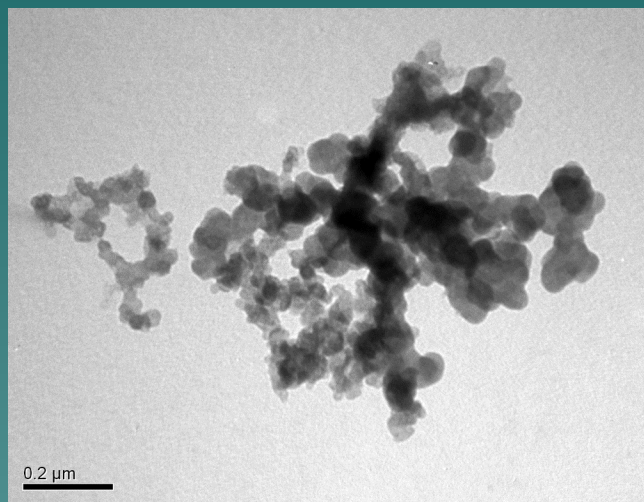
Дослідження каталізаторів у МЕБ на макеті воднево-кисневої ПК



Порівняння вольт-амперних характеристик відновлення кисню на платинових каталізаторах: 1 – синтез А (130°C); 2 – синтез Е (75°C); 3 – синтез D (300 мг PVP, 140°C); 4 – синтез В (160 °C); 5 – синтез С (100 мг PVP, 140 °C); 6 – синтез G (100 мг PVP, 140 °C) без контролю рН реакції; 7 – синтез F (100 мг PVP, 75°C); контроль рН реакції; 8 – промисловий зразок Е-ТЕК

Мікрофотографії з високою роздільною здатністю та СЕМ фотографії катализаторів

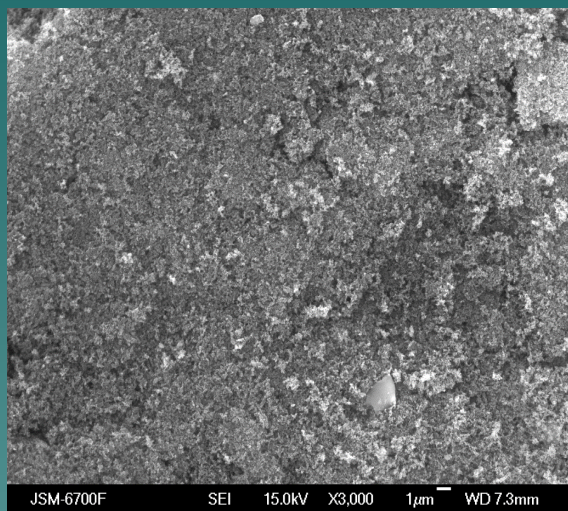
ПЕМ мікрофотографія



Leo Supra 50 VP⁶ при збільшеній
напрузі 5 кВ

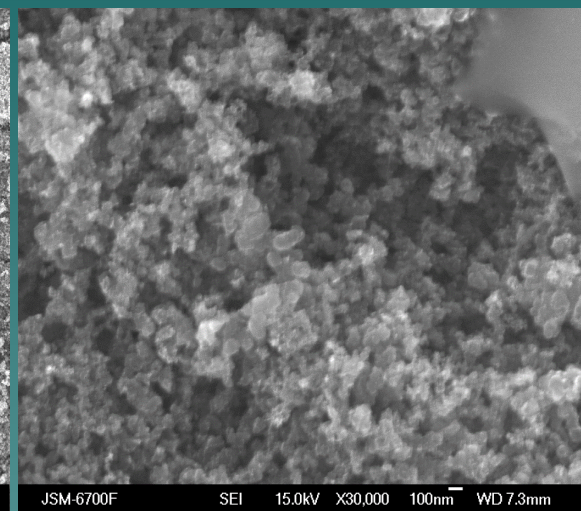
Мікрофотографії
наночастинок вуглецевого
носія отримані з
використанням електронного
просвічуючого мікроскопа

РЕМ мікрофотографії



а

JSM 6700F, збільшення x 3000 і 30000

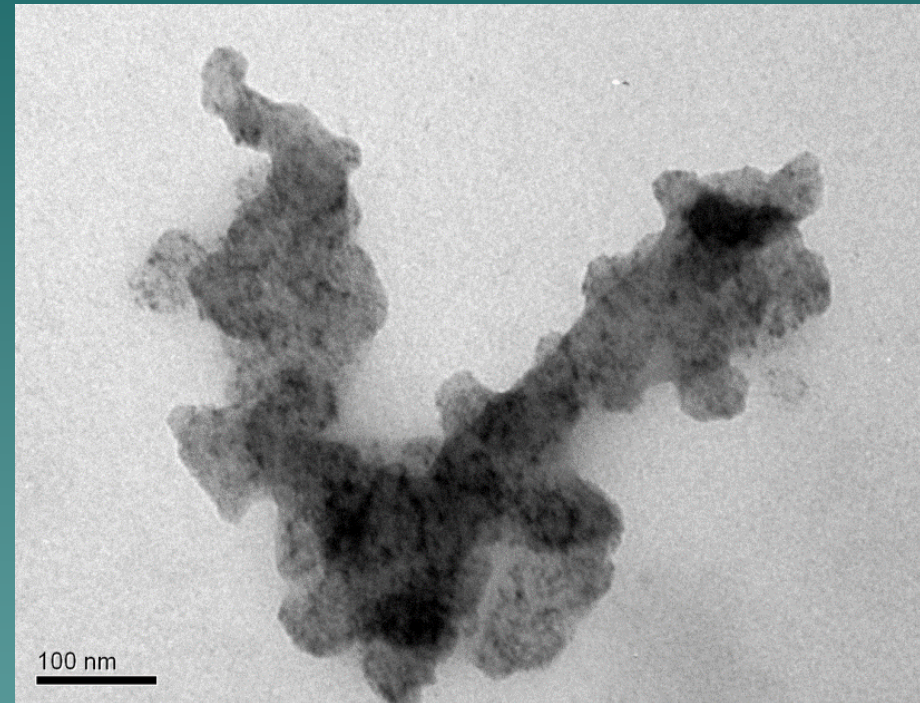
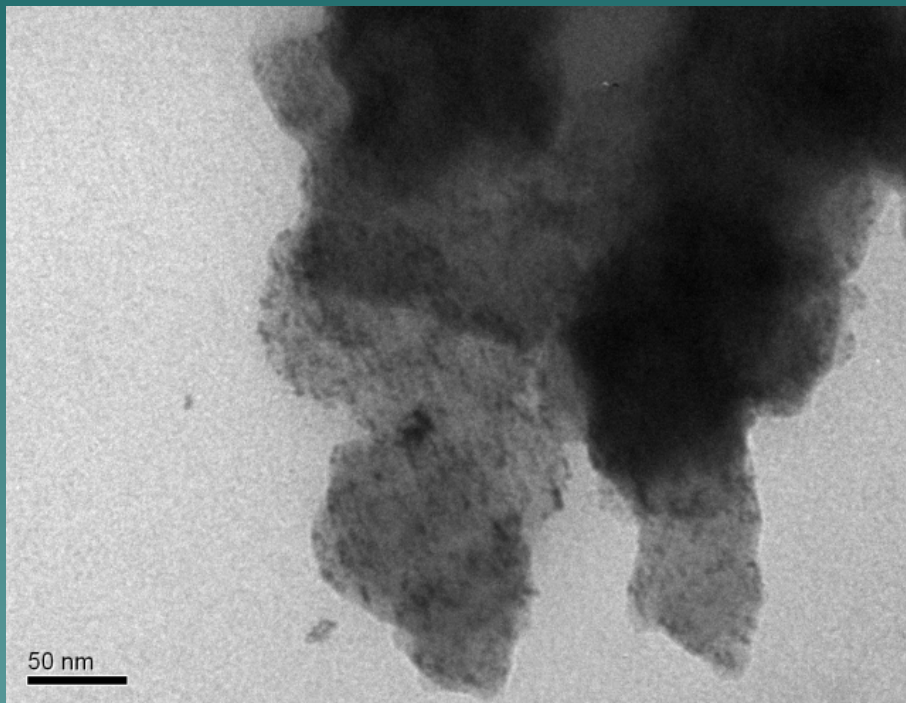


б

Мікрофотографії наночастинок
вуглецевого носія, отримані з
використанням скануючого електронного
мікроскопа з роздільною здатністю а – 1
мкм; б - 0,1 мкм.

Мікрофотографії наночастинок платини на вуглецевому носії Vulcan °XC-72, отримані з використанням електронної просвічуючої мікроскопії

ПЕМ мікрофотографії

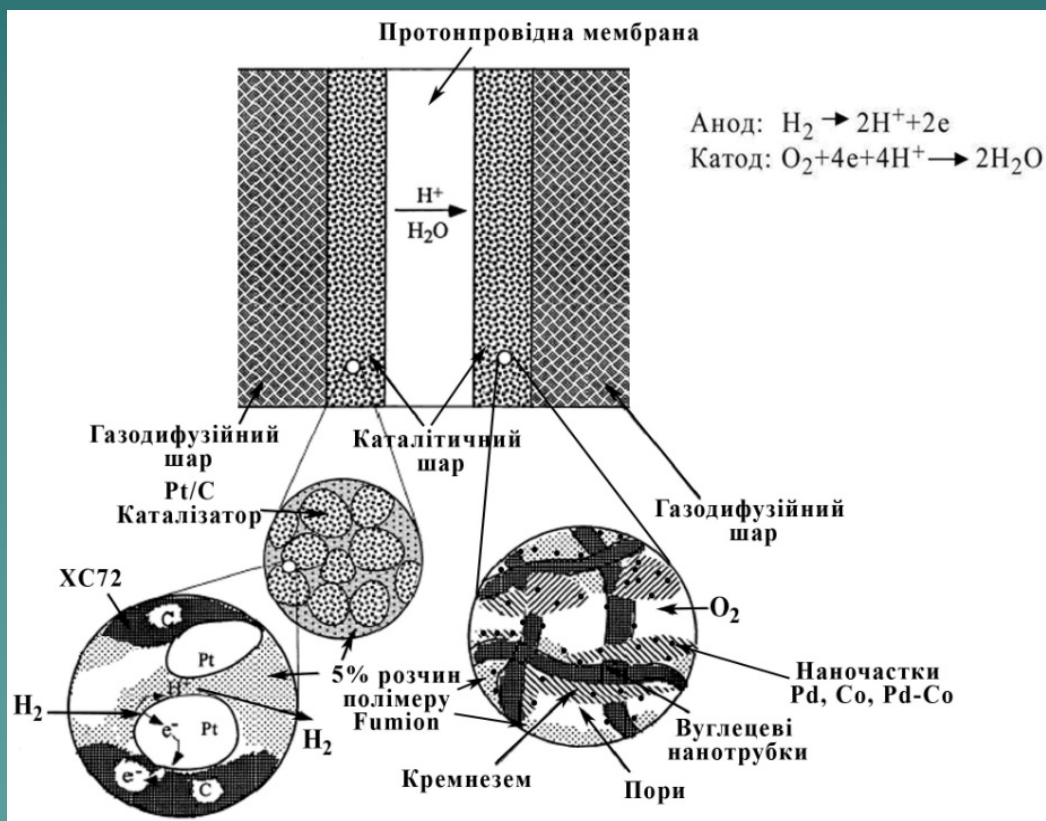


Leo Supra 50 VP⁶ при збільшеному напруженні 5 кВ

ПЕМ мікрофотографії Pt(40%)/XC-72 для зразків F (300 мг PVP, 75 ° C),
розмір зерен наночастинок Pt 2-5 нм.

Структура мембранно-електродного блока та методи формування МЕБ з мембраною типу Nafion

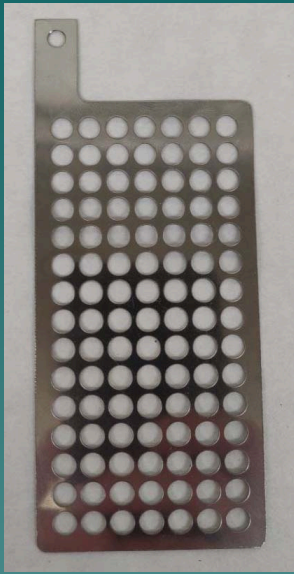
Схематичне зображення мембранно-електродного блока паливної комірки



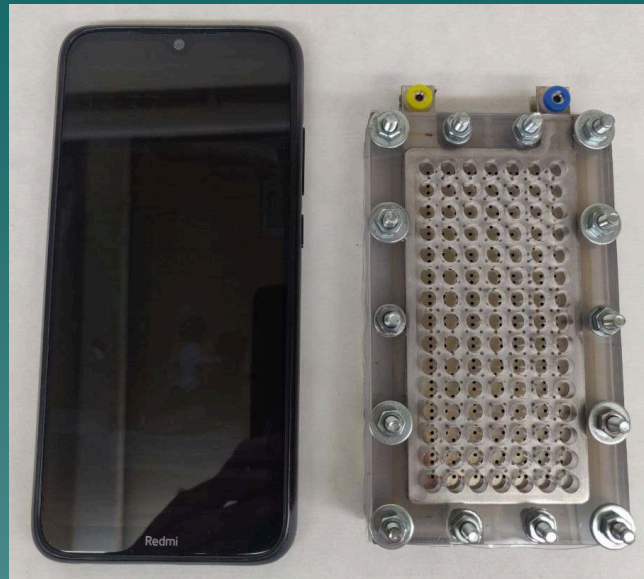
Методи формування МЕБ

1. Трафаретний друк на мембрані з подальшим пресуванням за температури 120°C. Формуються тришарові МЕБ.
2. Нанесення каталітичного чорнила на мембрану за допомогою аерографа.
3. Нанесення каталітичного чорнила на газодифузійні кулі з подальшим пресуванням та термообробкою для формування п'ятишарових мембранно-електродних блоків.

Розробка та виготовлення необхідних комплектуючих та компонентів комбінованої паливної комірки 13



Струмopідвід для комбінованої паливної комірки



Комбінована паливна комірка для зарядного пристрою з енергоакумулюючими матеріалами (на основі алюмінію)



Деталі комбінованої паливної комірки

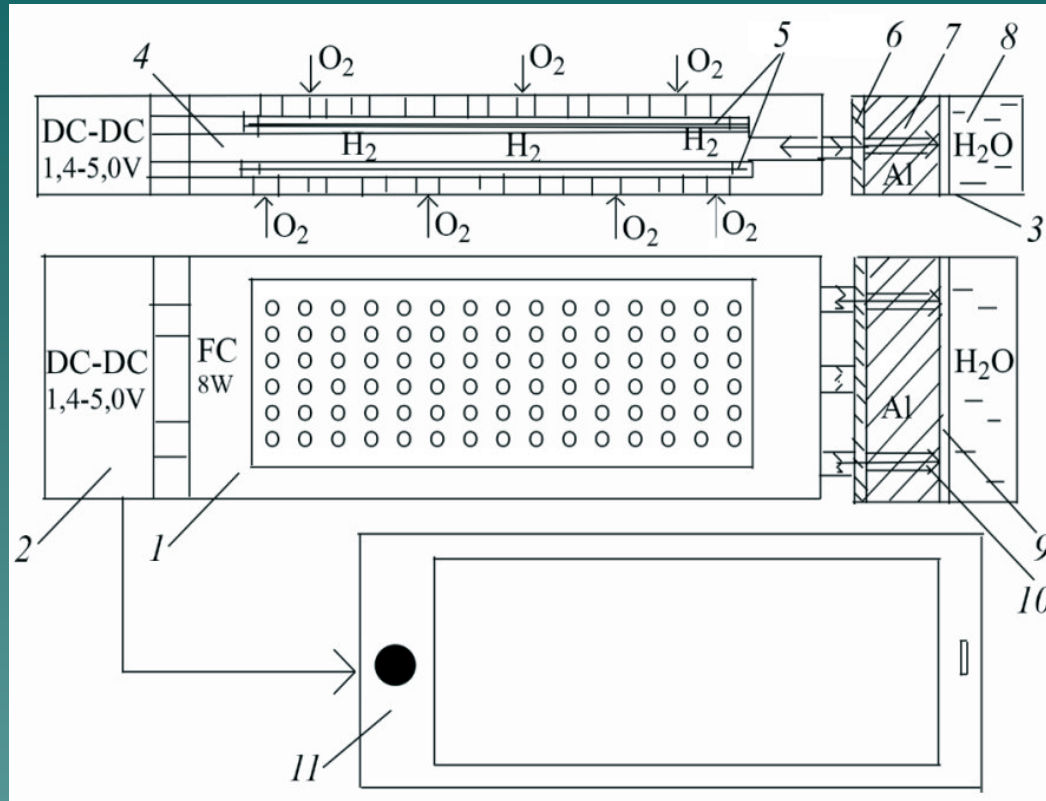
Розроблені та виготовленні необхідні комплектуючі та компоненти (деталі корпусу комбінованої паливної комірки, герметичні прокладки мембранно-електродного блоку) для експериментальних зразків воднево-повітряних комірок та їх батареї.



Комбінована паливна комірка у зборі

Схема автономного зарядного пристрою на основі паливних комірок і алюмоводневого генератора 14

комірок і алюмоводневого генератора



- 1 - комбінована паливна комірка;
- 2 - перетворювач напруги DC-DC;
- 3 - генератор водню гідролізного типу;
- 4 - камера для водню;
- 5 - мембранно-електродні блоки;
- 6 - водоутримуючий сепаратор;
- 7 - активований алюмінієвий порошок;
- 8 - ємність з водою;
- 9 - пориста мембрана;
- 10 - активаційна голка;
- 11 - пристрій споживання електроенергії, наприклад, смартфон.

З використанням результатів досліджень виготовлено батарею паливних комірок з наступними характеристиками: потужність 8 Вт, робоча напруга 4,2 В, середня робоча температура 5-30°C, максимальна робоча температура 55°C при потоці водню 0,18 л/хв. Тривалість виходу на робочий режим становить 30 с., ККД = 40 % при робочій температурі 20°C.

Висновки:

1. Гідроліз - доцільний і зручний метод отримання водню, що дозволяє отримувати необхідну кількість H_2 з контрольованою швидкістю. Гідролітичні методи генерування водню з використанням активованого алюмінію та борогідриду натрію здатні забезпечувати воднем автономні паливні комірки та їх батареї.
2. Використання сплавів активованого алюмінію в генераторах водню можна рекомендувати у вигляді одноразових картриджів, наприклад, при зарядці акумуляторів мобільних електронних пристроїв.
3. Випробування різних методик синтезу наноструктурних Pt/C каталізаторів показало, що підвищення активності електрокаталізаторів пов'язане зі стабілізацією наночастинок платини і досягається шляхом використання при їх синтезі більшої кількості полівінілпіролідону, а також формальдегіду, який є сильнішим відновником, ніж використовувався раніше етиленгліколь.
4. Гідроліз $NaBH_4$ може застосовуватись для генерування водню при тривалій роботі паливних комірок. Протікання реакцій гідролізу борогідриду натрію залежить від багатьох параметрів. Каталізатори на основі кобальту заслуговують на особливу увагу у зв'язку з їхньою низькою вартістю.
5. Розроблено автономне джерело живлення з використанням як комерційних, так і виготовлених в лабораторії компонентів. Випробувані різні типи гідролітичних реакторів і каталітичних матеріалів. Отримані результати будуть використані для вдосконалення створеного джерела енергії та проектування нових моделей.



Дякую за увагу!