



**Объединенный институт высоких температур  
Российской академии наук**

**Основные научные достижения НИЦ -3 в  
2017 году**

Ученый Совет Объединенного Института Высоких Температур РАН

16 апреля 2018 года

# Содержание

1. Техничко-экономические аспекты развития электротранспорта.
2. Электрохимические источники энергии их компоненты.
3. Альтернативные энергоносители органического происхождения.
4. Альтернативные энергоносители неорганического происхождения.
5. Заключение: наиболее значимые результаты.

# I. Технико-экономические аспекты развития электротранспорта.

*Е.А. Бузоверов, А.З. Жук.*

В 2017 году ряд Европейских стран и Китай заявили о полном запрете на продажи бензиновых и дизельных автомобилей с 2040 года. Предстоящий рост парков электромобилей способен оказать существенное влияние на энергосистему. Наиболее существенная нагрузка на энергетическую инфраструктуру может возникнуть в связи с необходимостью внедрения технологий быстрой зарядки с созданием терминалов мощностью до 350 кВт. К 2030 году потребление энергии электромобилями может достигать 12 % в общем энергобалансе регионов, а к 2050 году – 32 %.

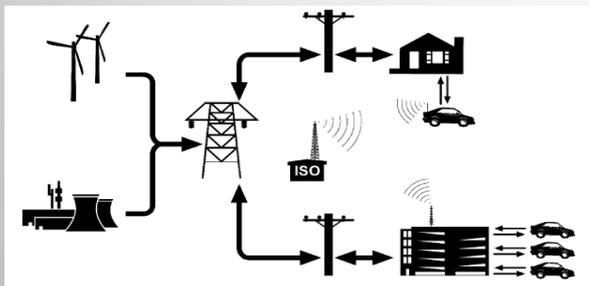
Проблема может решаться путем внедрения электромобилей, оснащенных электрохимическими генераторами, в том числе на алюминиевом топливе.

Для компенсации пиковых нагрузок в энергосистеме рассматриваются варианты решения проблемы на основе:

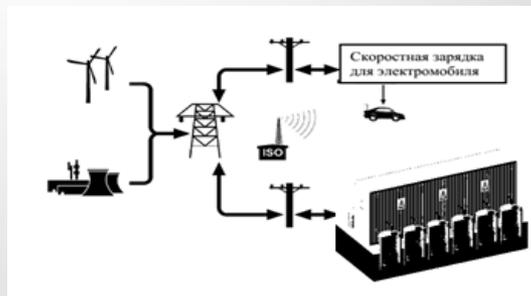
- внедрения электромобилей на основе быстрозаряжаемых воздушно-алюминиевых генераторов;
- внедрения стационарных накопителей большой емкости и мощности, в т.ч. в сочетании с ВИЭ;
- внедрения технологий электромобиль в сети «vehicle-to-grid» (V2G).

**Цель работы:** анализ проблемы пиковых нагрузок на городскую электроэнергетическую инфраструктуру при массовом внедрении электротранспорта с позиции выбора оптимальных видов энергоносителей и систем их распределения.

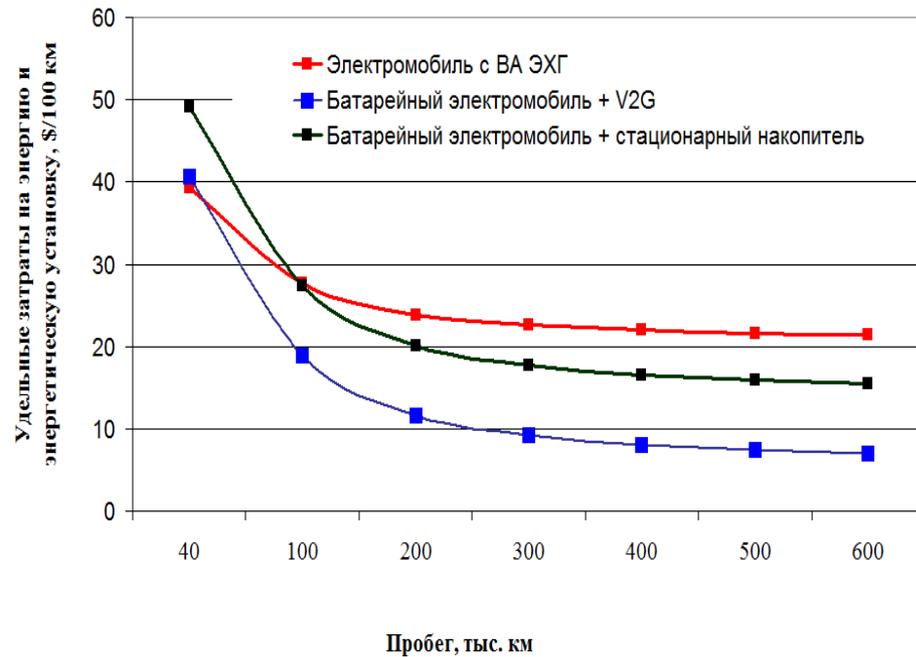
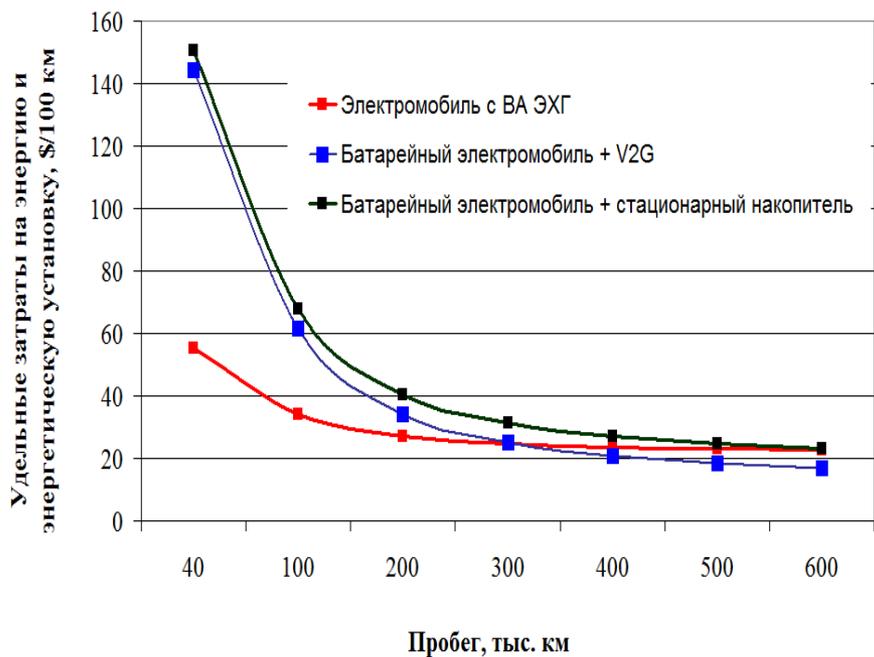
# Варианты компенсации пиковых нагрузок на энергосистему



V2G (Vehicle-to-grid)



Стационарные накопители



Текущие цены: батарея ЭМ – 485 долл./кВтч

Возможные цены на 2025-35 гг: батарея ЭМ – 128 долл./кВтч

Результаты расчета эффективности жизненного цикла батарейных электромобилей и электромобилей с воздушно-алюминиевой энергоустановкой с учетом стоимости зарядной инфраструктуры .

Исходные данные для расчета.

Стоимость литий-ионной батареи электромобиля – 300 долл./кВтч

Стоимость ВА ЭХГ – 70 долл./кВтч

Электроэнергия – 0,1 USD/кВт.ч

Алюминий для электромобиля – 0,6 USD/кВт.ч

Капитальные / текущие затраты:

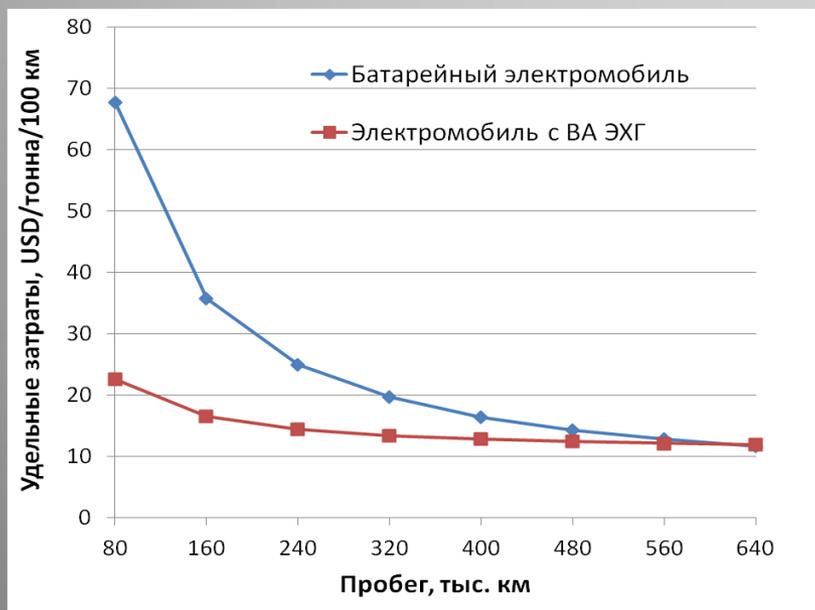
Затраты на строительство и эксплуатацию (без учета стоимости энергоносителя):

- станция быстрой зарядки электромобилей – 0,14 USD/кВт.ч

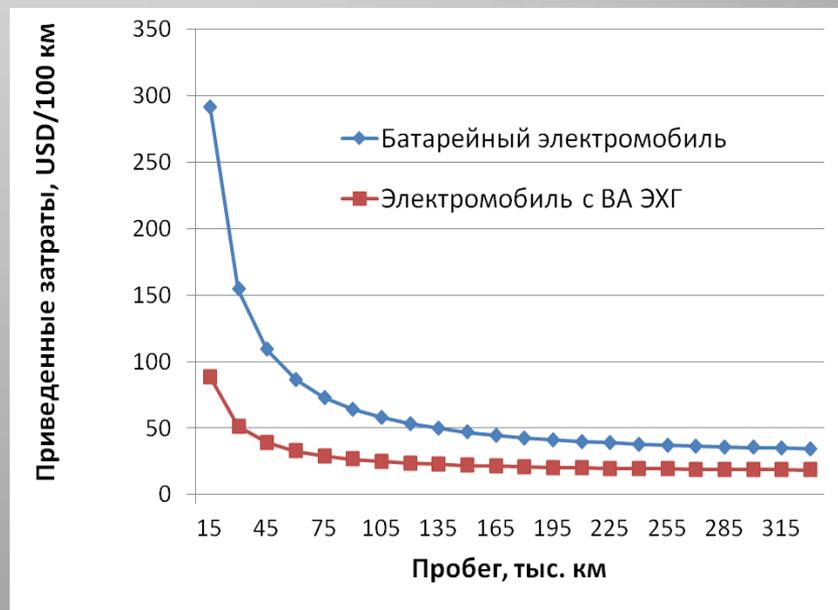
- станция перезарядки алюминиевых генераторов - 0,12 USD/кВт.ч

зарядка 38 электромобилей / сутки,

время зарядки – 15 минут.



Легкий развозной городской ЭМ типа «Газель»



Легковой электромобиль

## Выводы

1. При текущей стоимости литий-ионных аккумуляторов ЭМ с воздушно-алюминиевым генератором оказывается дешевле батарейного.

При значительном снижении стоимости литий-ионных аккумуляторов до уровня  $\sim 0.1$  \$/Вт ч, наиболее эффективно использование технологии V2G.

Данная возможность появляется при концентрации достаточно большого количества электромобилей на ограниченной территории. Однако при этом должна обеспечиваться возможность постоянного подключения простаивающих ЭМ к сети. Выполнить это условие возможно отнюдь не всегда. Также могут использоваться мощные стационарные накопители, что позволяет отказаться от принципа постоянного подключения ЭМ к зарядному терминалу.

2. Расчеты, выполненные с учетом стоимости зарядной инфраструктуры, показывают экономические преимущества электротранспорта на алюминии по сравнению с батарейными аналогами как для грузового, так и для легкового транспорта.

1. **Приглашенный доклад** на Международном автомобильном научном форуме МАНФ-2017 «Интеллектуальные транспортные системы». Концепция развития экологически чистого электротранспорта и его влияние на облик будущего. А.З. Жук. Москва, НАМИ, 18.10.2018 – 19.10.2018

2. A. Zhuk, E. Buzoverov. The Impact of Electric Vehicles on the Outlook of Future Energy System. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 315 (2018) 012032.

## II. Электрохимические источники энергии их компоненты.

2.1. Исследование и разработка воздушных катодов для воздушно-алюминиевых батарей и электрохимических генераторов с плотностью мощности более  $0,3 \text{ Вт/см}^2$ .

*Б.В. Клейменов, В.П. Захаров.*

Высокая энергоемкость воздушно-алюминиевых батарей и электрохимических генераторов превосходит энергоемкость аккумуляторов беспилотных летательных аппаратов и электромобилей, но уступает им в мощности, вследствие низкой активности воздушных катодов .

**Цель работы** Увеличение удельной мощности воздушно-алюминиевых топливных элементов до  $0,3 \text{ Вт/см}^2$  за счет увеличения активности воздушных катодов.

### **Направления исследований:**

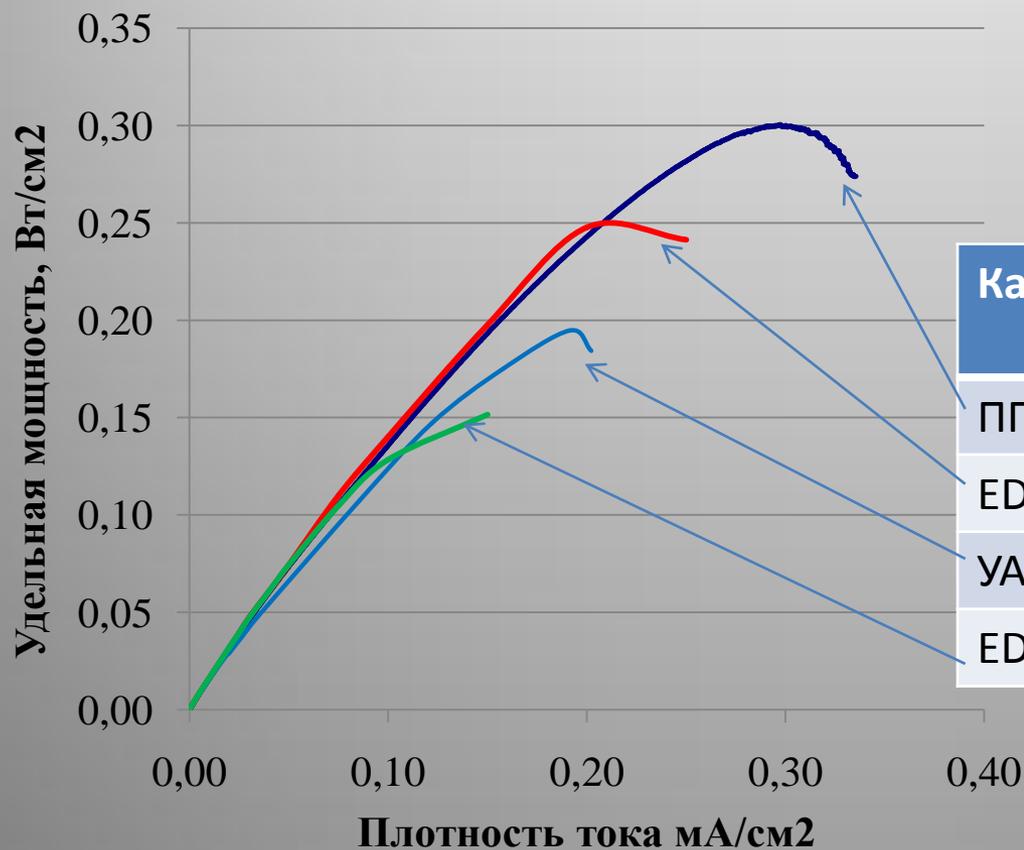
1. Разработка катализаторов процесса восстановления кислорода
2. Оптимизация гидрофильно-гидрофобных свойств газодиффузионных воздушных катодов.

## Разработка катализаторов процесса восстановления кислорода.

ПП/ХС72 – пиролизованный тетраметоксифенилпорфирин кобальта на саже ХС72;

EDA/ХС72 – синтезированный на саже ХС72 и пиролизованный катализатор на основе этилендиамина (EDA) и солей Co и Fe;

EDA/УАФ – синтезированный на активированном угле УАФ и пиролизованный катализатор на основе этилендиамина (EDA) и солей Co и Fe.



Катализатор	Относительная стоимость
ПП/ХС72	10
EDA/ХС72	1,2
УАФ	1
EDA/УАФ	1,2

## Исследование и оптимизация гидрофильно-гидрофобных свойств воздушных катодов.

Поскольку газ (воздух) в газодиффузионном электроде диффундирует к зоне реакции в основном по поверхности гидрофобизатора объем газовых пор определяется размером (сечением) агломератов или радиусом шаров в модели вложенных шаров гидрофобизатора. В этой модели активность катода, обратно пропорциональна радиусу шаров гидрофобизатора.

Гидрофильно-гидрофобные свойства газодиффузионных воздушных катодов характеризуются отношением объема пор заполненных жидкостью (Ж) к объему пор заполненных газом (Г).

Катализатор	Соотношение пор в слое - Ж/Г	Структура гидрофобизатора
ПП/ХС72	0,08	Волоконная
EDA/ХС72	0,65	Волоконная
УАФ	1,3	Агломератная
EDA/УАФ	1,3	Агломератная



# Выводы

1. Разработаны и оптимизированы методики нанесения тетраметоксифенилпорфирина кобальта (ТМФПСо) на углеродный носитель и получения пиролизованного катализатора (ПП/ХС72).
2. Разработана методика синтеза дешевого, эффективного катализатора на углеродном носителе на основе этилендиамина (EDA) и солей Со и Fe и его пиролиза.
3. Показано, что активность пирокатализатора EDA на основе сажи ХС72 выше его активности на активированном угле УАФ.
4. Исследовано влияние обработки смеси гидрофобизатора и катализатора с на активность катода и показано, что увеличение активности катода связано не только с каталитической активностью, но и с изменением гидрофильно-гидрофобных свойств композиционного материала.

## Публикации в 2017 г.

- 1.. A.V. Ilyukhina , B.V. Kleymenov, A.Z. Zhuk . Development and study of aluminum-air electrochemical generator and its main components. *Journal of Power Sources* (2017) Vol. 342. 741-749. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775316318080>, doi: 10.1016/j.jpowsour.2016.12.105.
2. Russian R&D in the field of Al-air batteries and combined power plants. **Invited Lecture**. Metal Air Batteries International Congress, June 4th-7th, 2017, Walqa Technology Park, Hueska, Spain.
3. Жук А.З., Туманов Б.И., Удальцов В.Г. Перспективные бортовые источники тока нового поколения для средств выведения космических аппаратов. *16-я Международная конференция «Авиация и космонавтика-2017»*. Москва 2017. Тезисы. с.130-13.
4. Клеймёнов Б.В., Жук А.З., Илюхина А.В. и др. *Способ получения порошков для изготовления газодиффузионных электродов*. Пат. РФ №2612195 Заявка № 2015146315. Приоритет от 28.10.2015. Оpubл. 03.03.2017, бюл. №7.
5. Жук А.З., Клеймёнов Б.В., Илюхина А.В. Комбинированная энергоустановка транспортного назначения с воздушно-алюминиевым источником энергии. *Труды НАМИ. 2017*. Т. 268. № 1. С. 22-28
- 6.. Клейменов, Б.В., Жук А.З., Илюхина А.В. и др. *Металло-воздушный электрохимический элемент*. Пат. №169334. Российская Федерация Заявка № 2016139336. Приоритет от 07.10.2016. Опубликован 15.03.2017, бюл. №8.

## 2.2. Высокоэффективные активированные угли для суперконденсаторов.

*Е.И. Школьников, Д.Е. Вервикишко, Кочанова С.А., Долженко А.В.*

В настоящее время ведутся активные исследования в области разработки систем накопления энергии на основе суперконденсаторов, обладающие высокими значениями удельной мощности и, большими скоростями заряда и разряда и, что весьма важно, уникально большим ресурсом. Возможность управлять параметрами синтеза активированного угля позволила получить высокие удельные электрохимические характеристики СК на его основе

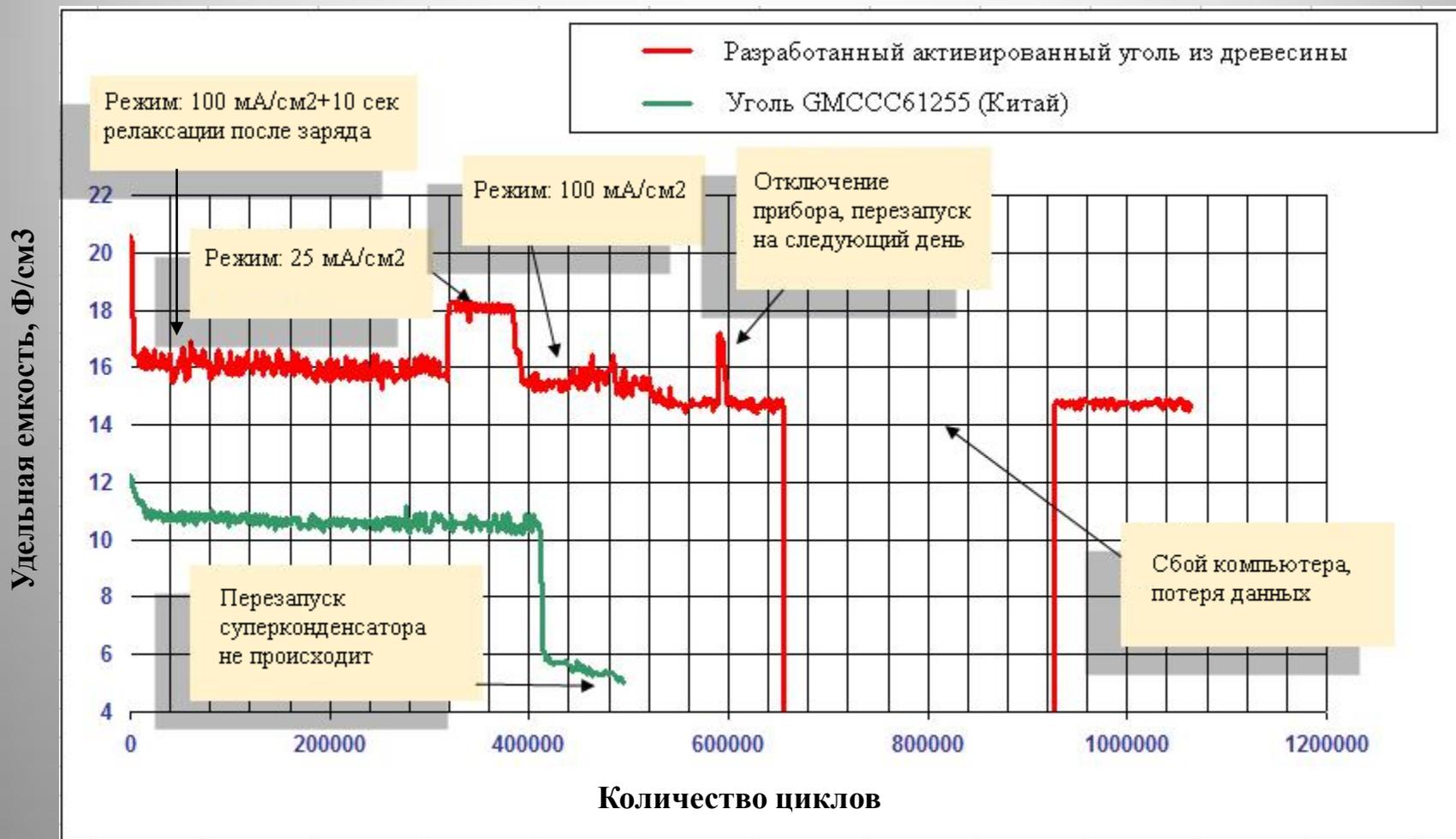
### Сравнение электрохимических характеристик электродов суперконденсаторов из различных активированных углей

		Norit (Netherlands)	YP 50 (Kuraray, Japan)	YP 80 (Kuraray, Japan)	V2 (Energen2, USA)	P2 (Energen2, USA)	XH-001W (China)	<b>ОИВТ РАН (Russia)</b>
Удельная емкость, 1М ТЕАВF4 в ацетонитриле	Ф/г	86	102	102	104	111	143	<b>170</b>
Удельная емкость, серная кислота 1,2 г/см <sup>3</sup>	Ф/г	-	182	192	182	200	280	<b>360</b>

**Цель работы:** исследование ресурсной стабильности разработанных активированных углей.

1. Выявить факторы, влияющие на ресурс активированных угле при работе в составе СК.
2. Экспериментально оценить, возможность применения данных материалов на протяжении длительного времени с сохранением заявленных электрохимических характеристик.

# Ресурсная стабильность разработанного в ОИВТ РАН активированного угля



Разработанный активированный уголь обладает не только высокими удельными электрохимическими характеристиками, превосходящими известные мировые аналоги, но и ресурсной стабильностью. На сегодняшний день достигнуто более **1 миллиона циклов** заряда/разряда суперконденсатора на основе данного угля. Эксперименты по ресурсной стабильности продолжались более 6,5 месяцев.

## Выводы:

1. Функциональные группы на поверхности угля оказывают большое влияние на ресурсную стабильность суперконденсаторов на основе данных материалов.
2. Необходимо минимизировать количество кислородных групп на поверхности угля для достижения высоких ресурсных показателей.
3. Данные термогравиметрического анализа свидетельствуют о необходимости дополнительной обработки угля после активации при высоких температурах (800 - 950 С).
4. Достигнуто более 1 миллиона циклов заряда-разряда суперконденсаторов с органическим электролитом (1М тетраэтиламмония тетрафторборат).

## Публикации: 2017 – 2018 гг

1. G. Dobele, A.Volperts, A.Zhurinsh, D.Vervikishko, E. Shkolnikov and J.Ozolinsh Wood based activated carbons for supercapacitor electrodes with sulfuric acid electrolyte // *Holzforschung* 2017; 71(7-8): 591–598 DOI 10.1515/hf-2016-0183
2. Е. И. Школьников, Е.А. Киселева, Д. Е. Вервикишко, С.А Кочанова, Е.В. Сидорова Влияние пористой структуры электродов из активированного угля на характеристики двойнослойных суперконденсаторов // *Журнал Прикладной Химии*, Том 90, Номер 4, 2017, Стр. 449-454
3. Д. Е. Вервикишко, Е. И. Школьников, И. В. Янилкин, Ю. Г. Чирков, В. И. Ростокин Влияние режимов синтеза активированного угля из древесины на его пористую структуру и удельные характеристики двойнослойных суперконденсаторов с электролитом на основе серной кислоты. // *Электрохимия* 2017, Том 53, Выпуск 5, стр.1-11
4. A.Volperts, G. Dobele, A.Zhurinsh, D.Vervikishko, E. Shkolnikov and J.Ozolinsh Wood based activated carbons for supercapacitor electrodes with a sulfuric acid electrolyte // *New carbon materials*, Vol. 32, No. 4, Aug. 2017 DOI: 10.1016/S1872-5805(17)60125-2
5. Д. Е. Вервикишко, С. А. Кочанова, Е. И. Школьников ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЕ АКТИВИРОВАННЫЕ УГЛИ ДЛЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ: РАЗРАБОТКА И ВНЕДРЕНИЕ *Физическое образование в вузах*. Т. 24, № 1С, 2018, 222с

### 2.3. Алюминий-ионный аккумулятор

Школьников Е.И., Вервикишко Д.Е., Новаев Е.М., Кочанова С.М., Илюхин А.С.

Алюминий намного дешевле и безопаснее, чем литий. Алюминий-ионные батареи могли бы использоваться в портативных устройствах, а также для стационарных систем накопления энергии. Так, European Commission спонсирует проект ALION по созданию энергоёмкой алюминий-ионной батареи для систем децентрализованной электрогенерации, в котором участвует 12 европейских компаний и университетов.

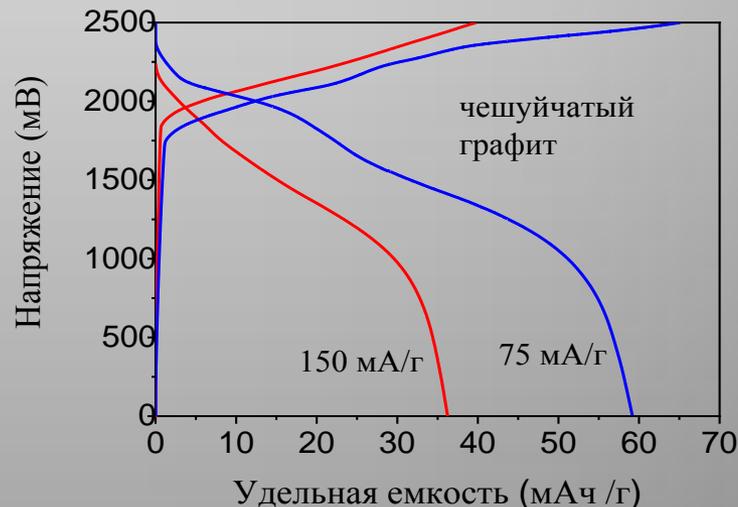
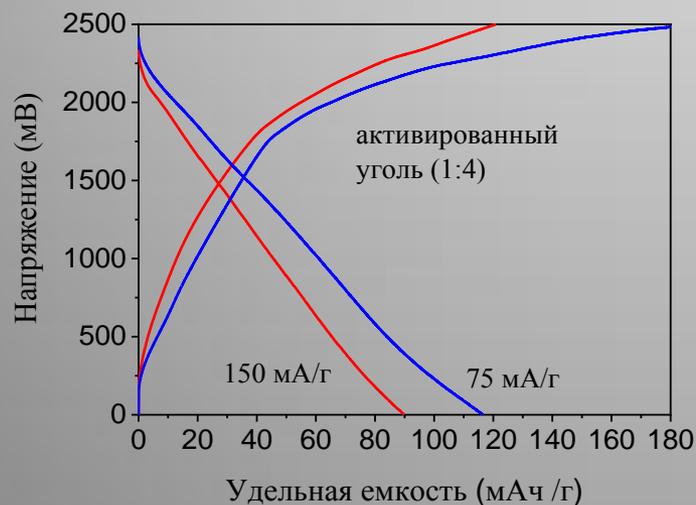
[https://www.cordis.europa.eu/project/rcn/197095\\_en.html](https://www.cordis.europa.eu/project/rcn/197095_en.html)

	<b>Al-ионный</b>	<b>Li-ионный</b>
Напряжение, В	2,7	3,65
Удельная емкость, А·ч/г	2.98	3.86
Производимая энергия, кВт·ч/кг	8,1	13
Циклы заряд/разряд	~ 7500	~1000
Время заряда, мин	~ 1	~ 150
Безопасность	Безопасны	Взрывоопасны
Стоимость анода, руб/кг	~100	~6000

**Цель работы:** создание алюминий-ионного аккумулятора с высокими удельными характеристиками и ресурсом.

**Основные задачи исследований:**

1. Выбор катодного материала, оптимизированного по ёмкости, К.П.Д. и ресурсу. Решается путём варьирования исходного сырья и режимов активации - для активированного угля, степени дисперсности - для графитоподобного материала.
2. Разработка технологии изготовления катода с оптимальной толщиной и пористой структурой.
3. Исследование электролитов, обеспечивающих интеркаляцию трехвалентных ионов (от  $\text{AlCl}_4^-$ , к  $\text{Al}^{3+}$ ).
4. Исследование влияния химической чистоты алюминия (анода) на характеристик электрохимической системы
5. Подбор материала токосъёмника, стойкого к используемому электролиту.

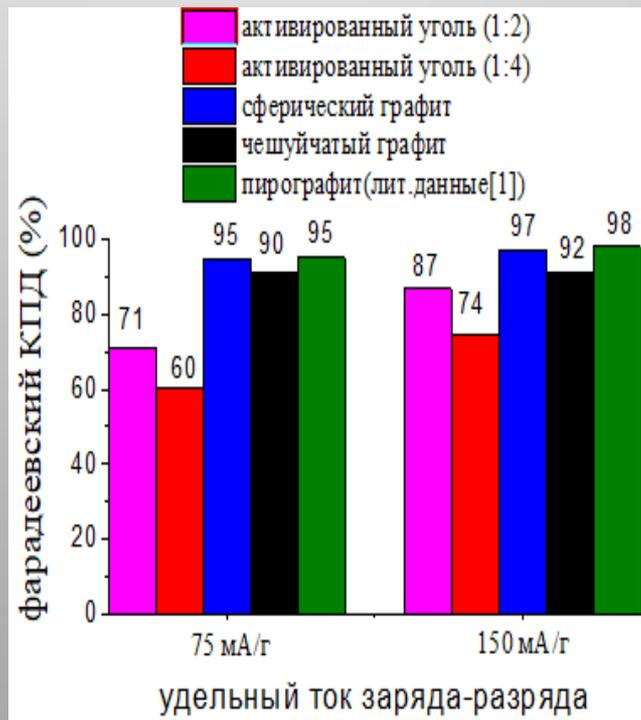
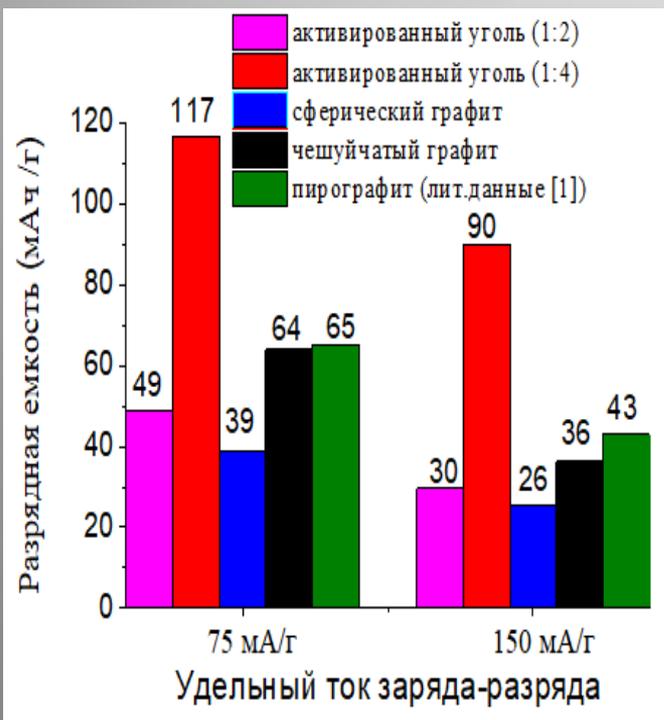


**Заряд-разрядные кривые Al-ионных аккумуляторов**

В качестве материала катода были изучены сферический и чешуйчатый графит. Эти материалы отличаются отличались формой частиц. Активированные угли отличались степенью активации. Соотношение уголь:NaOH составляло 1:2 или 1:4.

Результаты по ёмкости и КПД графита соответствуют достигнутому к настоящему времени мировому уровню. Результаты по ёмкости угля существенно превосходят таковые для графита.

Для сравнения приведены данные из работы - An ultrafast rechargeable aluminum-ion battery, Nature, 2015, V.520, p.324



Ячейка Al-ионного аккумулятора

Удельная ёмкость различных катодов

К.П.Д. различных катодов

Активированный уголь и графит демонстрируют различные механизмы заряжения-разряжения.

Циклические вольтамперограммы активированного угля имеют форму, характерную для процесса заряжения д.э.с. ток заряда практически постоянен большую часть времени заряда (от 1 до 2,5 В).

На циклической вольтамперограмме графита и на прямом, и на обратном ходе присутствуют явные пики, которые можно приписать процессам интеркаляции и деинтеркаляции ионов электролита в графит.



## Выводы

1. На катодах из активированного угля преимущественно работает механизм заряжения двойного электрического слоя. В графите имеет место обратимая интеркаляция ионов электролита в графит.

2. Достижение высокой емкости (117 Ач/г – около 180 Вт ч/кг) на катодах из активированного угля являются принципиально новым результатом.

Активированный уголь обладает большей ёмкостью, однако более низким фарадеевским К.П.Д., чем графит. Поиск путей повышения К.П.Д. является одним из направлений дальнейшей работы.

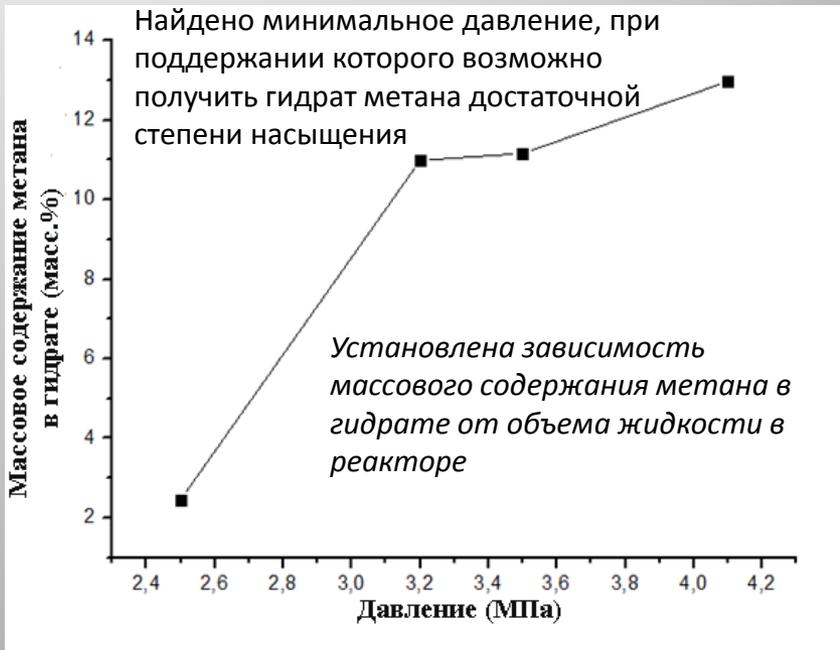
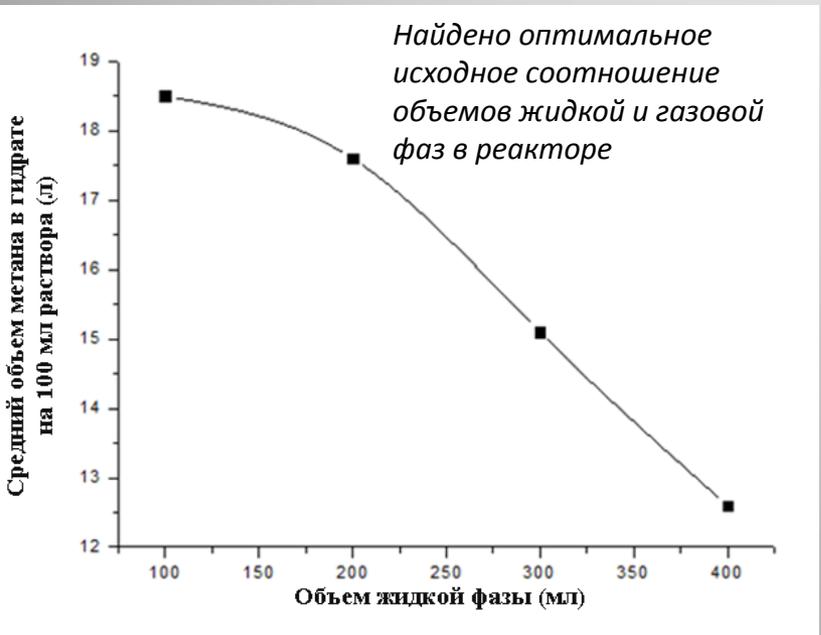
Новаев Е.М., Илюхин А.С., Кочанова С.А., Вервикишко Д.Е., Школьников Е. И. **Исследование процессов накопления энергии в алюминий-ионных аккумуляторах.** Специальный выпуск журнала Физическое образование в вузах. Т.24, №1С, 2018.

Школьников Е.И., Новаев Е.М., Илюхин А.С., Кочанова С.А., Вервикишко Д.Е., Юдина Т.Ф., Братков И.В. **Исследование углеродных материалов в качестве катода для алюминий-ионного аккумулятора.** 11-я Международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология» 2018.

# III. Альтернативные энергоносители органического происхождения.

## 3.1. Исследование процессов образования и декомпозиции гидрата метана М.В. Гайкович, А.О. Дудолодов, М.С. Власкин

**Цель работы:** Поиск оптимальных параметров и режимов получения гидрата метана, обеспечивающих максимальную скорость образования гидрата и расширение границ его устойчивости (в сторону меньших давлений и более высоких температур)



$\omega_{SDS}$ , М асс. %	$V_{p-p}$ мл	$P^0$ , МПа	Режим	$\omega_{CH_4 hydrate}$ масс %
0,1	200	5,0±0,1	P = const	9,8%
0,1	200	5,0±0,1	V = const	4,9%

Показано, что режим  $P=const$  более эффективен, чем режим  $V=const$

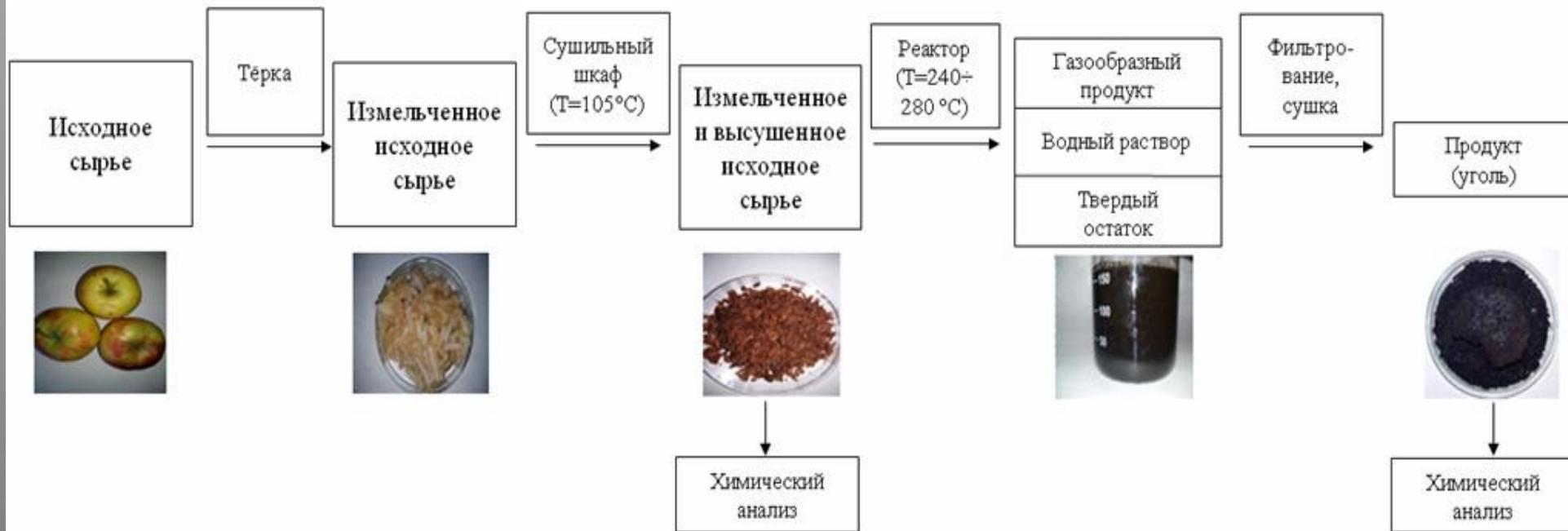


## 3.2. Гидротермальна карбонізацыя арганічных кампанентаў ТБО.

Э.Г. Карапетян, М.С. Власкін.

**Цель работы:** ісследванне працэса гідратэрмальнай карбонізацыі (ГТК) для асобных інгрэдыентаў, складаючых большую частку арганічных кампанентаў ТБО: ежовыя адходы, бумага, дрэва, пластык і тэкстыль. Ісследванне і сраўненне хімічнага складу і энергетычнага патэнцыяла ісходных кампанентаў і прадуктаў ГТК.

### Блок-схема правядзення эксперымента



## Исходное сырье и продукт гидротермальной обработки

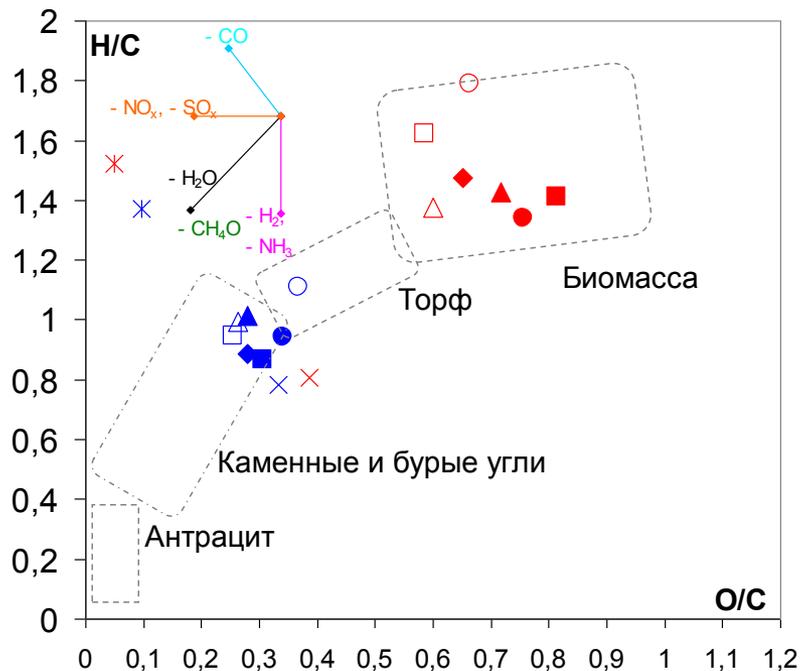


## Выводы:

Показано, что продукты ГТК (биоуголь) органических отходов (не полимеров) по своему химическому составу и теплоте сгорания схожи с бурым углем и отдельными сортами каменного угля. Теплота сгорания полученного биоугля составляет 21-27 МДж/кг.

H/C – содержание в керогене водорода;

O/C – содержание в керогене кислорода.



- Яблоко
- Мясо
- Офсетная бумага
- ▲ Газетная бумага
- ◆ Березовые опилки
- △ Дубовые опилки
- Хлопковая ткань
- × Полипропилен
- × Полиэтилентерефталат
- Яблоко-260
- Мясо-260
- Офсетная бумага-260
- ▲ Газетная бумага-260
- ◆ Березовые опилки-260
- △ Дубовые опилки-260
- Хлопковая ткань-260
- × Полипропилен-260
- × Полиэтилентерефталат-260

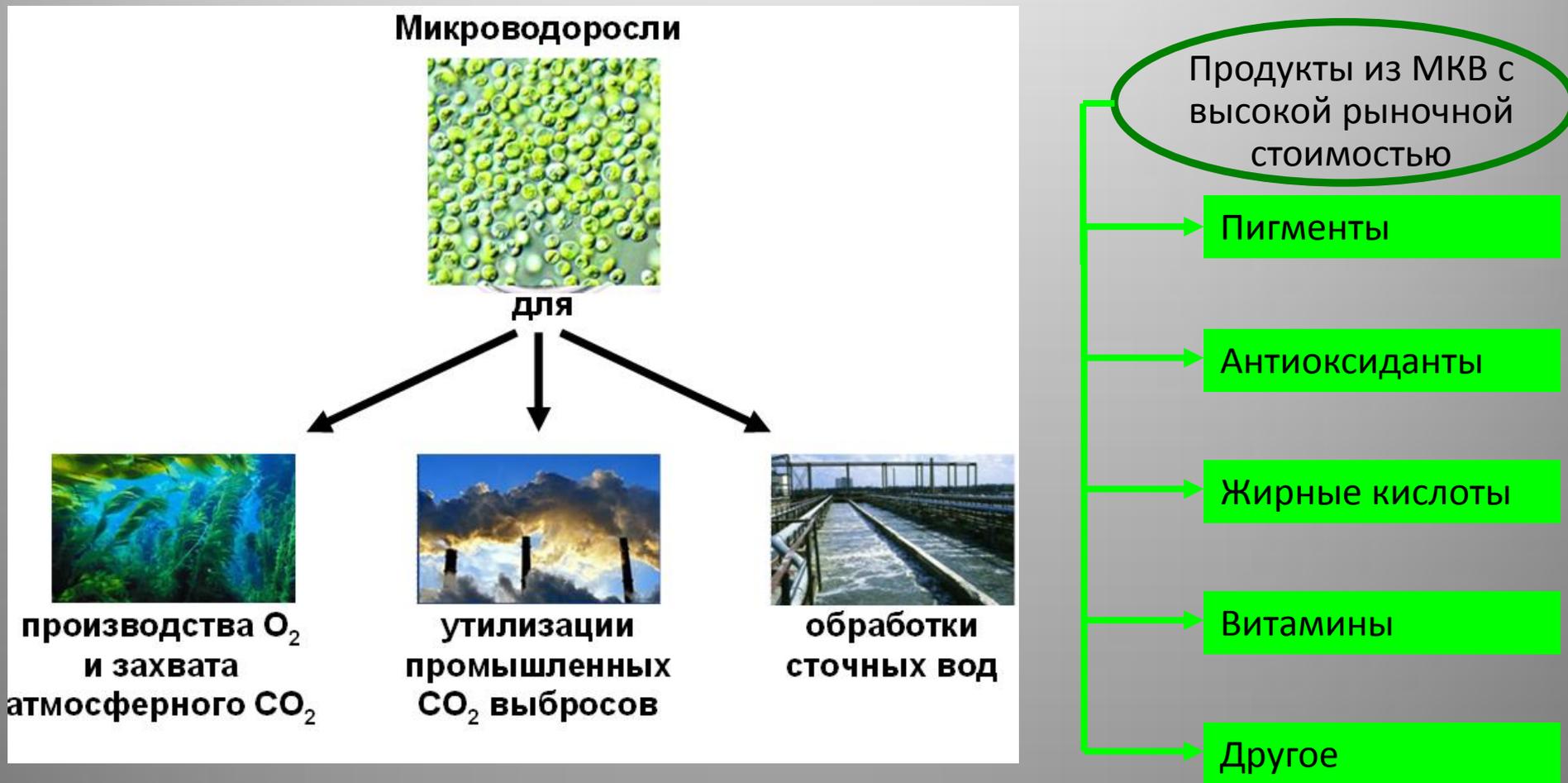
Диаграмма Ван Кревелена построена на основе результатов экспериментов:

- **красным цветом** показаны точки, соответствующие исходным веществам;
- **синим цветом** показаны точки, соответствующие продуктам ГТК исходных веществ при температуре 260 °С.

### 3.3.. Получение бионефти из микроводорослей. *Н.И. Чернова, С.В. Киселева (МГУ им. М.В. Ломоносова), Ю.И. Костюкевич, Г.Н. Владимиров, Е.Н. Николаев (Сколтех), А.В. Григоренко, М.С. Власкин (ОИВТ РАН)*

#### **Микроводоросли, как основа устойчивости биосферы и технологического развития.**

Преимущества микроводорослей: быстрый рост и эффективное преобразование солнечной энергии и углекислого газа в биомассу и кислород посредством фотосинтеза за счет высокой удельной поверхности; возможность выращивания на непригодных для выращивания растений территориях; выращивание возможно в соленой воде; в качестве источника углерода могут быть использованы выхлопные газы от тепловых электростанций; выращивание может осуществляться в сточных водах с извлечением из них питательных веществ.



**Цель текущего этапа работы:** выбор быстрорастущих и устойчивых к стрессовым условиям штаммов микроводорослей и оптимизация параметров процесса получения биотоплива из биомассы микроводорослей.

Из коллекции штаммов НИЛ ВИЭ МГУ имени М.В. Ломоносова были выбраны 3 штамма микроводорослей на основе их физиолого-биохимических характеристик (скорость роста от 0,18 до 0,25 г/л/сут. по сухому весу; **повышенное содержание липидов, пониженное содержание белка**), а также способности реагировать на физиологический стресс накоплением нейтральных липидов в клетках. Были отобраны кандидатные штаммы зеленых водорослей *Chlamydomodium starrii* rsemsu Chcc-14/11, *Chlamydomonas globosa* rsemsu Chlam-15/11 и цианобактерии *Arthrospira platensis* rsemsu 1/02-P



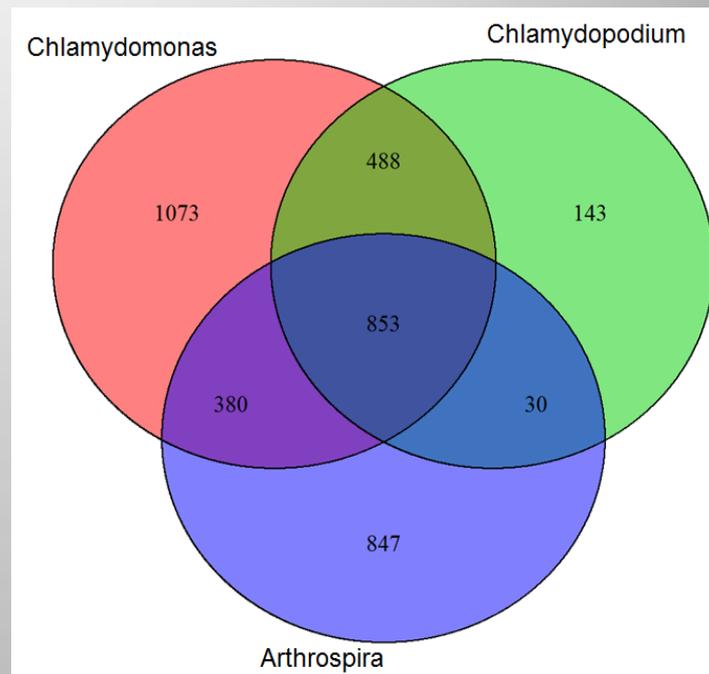
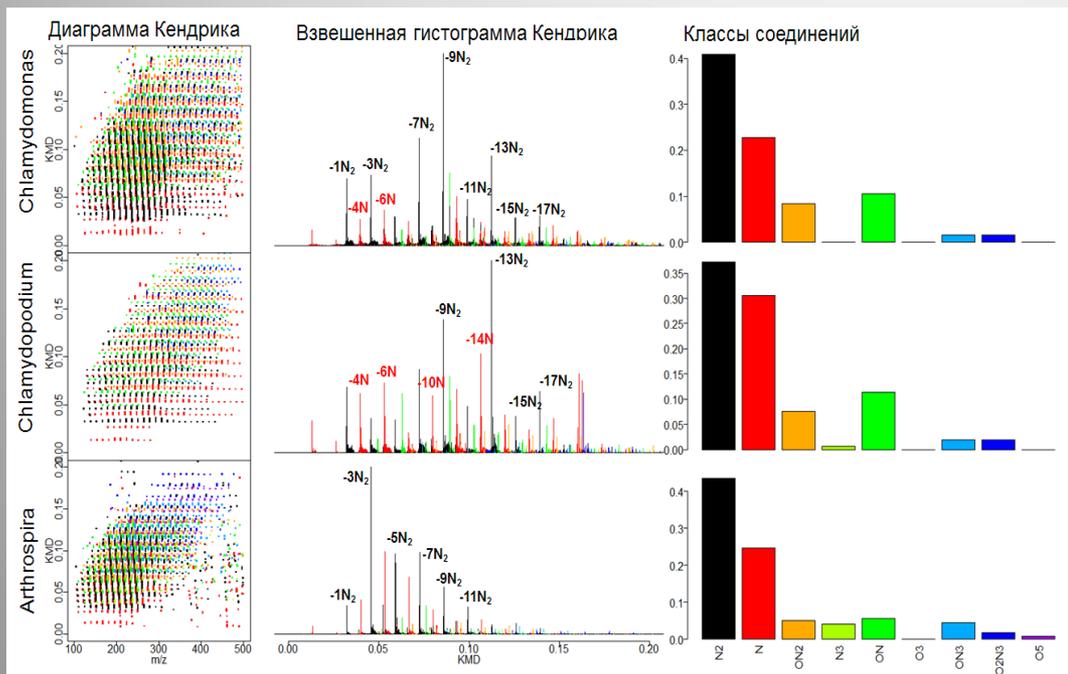
Биохимический состав исследованных водорослей, %

Штамм	Белки	Липиды	Углеводы
<i>Arthrospira platensis strain</i> rsemsu 1/02-P	60.7	12.1	7.1
<i>Chlamydomodium starrii strain</i> rsemsu Chcc-14/11	29.1	34.9	31.4
<i>Chlamydomonas globosa strain</i> rsemsu Chlam-15/11	30.1	47.0	17.9

# Биомасса различных штаммов микроводорослей была подвергнута гидротермальному сжижению

Визуальный анализ образцов бионефти, полученных из микроводорослей различного биохимического состава (*Chlamydomonas*, *Chlamydomonium* и *Arthrospira*):

Диаграмма Венна, показывающая пересечение компонентов в разных образцах бионефти



1. Kostyukevich Y., Vlaskin M., Borisova L., Zherebker A., Perminova I., Kononikhin A., Popov I., et al. Investigation of bio-oil produced by hydrothermal liquefaction of food waste using ultrahigh resolution Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry // *European Journal of Mass Spectrometry*. 2018. vol. 24. № 1. p. 116-123.
2. Vlaskin M.S., Kostyukevich Y.I., Grigorenko A.V., Kiseleva E.A., Vladimirov G.N., Yakovlev P.V., Nikolaev E.N. Hydrothermal treatment of organic waste // *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2017. vol. 90. № 8. p. 1285-1292.
3. Vlaskin M.S., Chernova N.I., Kiseleva S.V., Popel' O.S., Zhuk A.Z. Hydrothermal liquefaction of microalgae to produce biofuels: state of the art and future prospects // *Thermal Engineering*. 2017. vol. 64. № 9. p. 627-636.
4. Kostyukevich Y., Vlaskin M., Vladimirov G., Zherebker A., Kononikhin A., Popov I., Nikolaev E. The investigation of the bio-oil produced by hydrothermal liquefaction of *Spirulina platensis* using ultrahigh resolution Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry // *European Journal of Mass Spectrometry*. 2017. vol. 23. № 2. p. 83-88.
5. Chernova N.I., Kiseleva S.V., Vlaskin M.S., Rafikova Y.Y. Renewable energy technologies: enlargement of biofuels list and co-products from microalgae // *MATEC Web Conf*. 2017. vol. 112. № p. 10010.

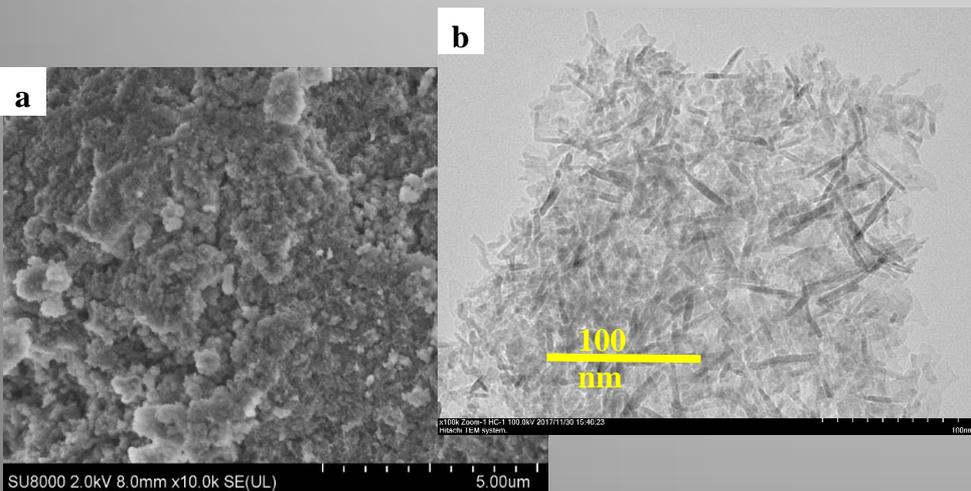
## IV. Альтернативные энергоносители неорганического происхождения.

4.1. Разработка катализаторов гидрирования ненасыщенных углеводородов с использованием разработанного в ОИВТ РАН активного оксида алюминия. Л.М. Кустов (ИОХ РАН), М.С. Власкин, Е.И. Школьников, В.П. Захаров, А.З. Жук (ОИВТ РАН)

**Цель работы:** В 2016 году в ОИВТ РАН был разработан активный оксид алюминия (носитель катализаторов) с удельным объемом пор 0,95 см<sup>3</sup>/г и удельной площадью поверхности свыше 300 м<sup>2</sup>/г. В 2017 году на основе данного носителя был разработан и исследован биметаллический катализатор Fe-Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, предназначенный для селективного гидрирования алкинов. Каталитическая активность катализатора была изучена в процессах селективного жидкофазного гидрирования фенилацетилена (PhA) и 2-метил-3-бутин-2-ола.

### Физико-химические свойства $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:

SEM (a) и TEM (b) снимки синтезированного  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:

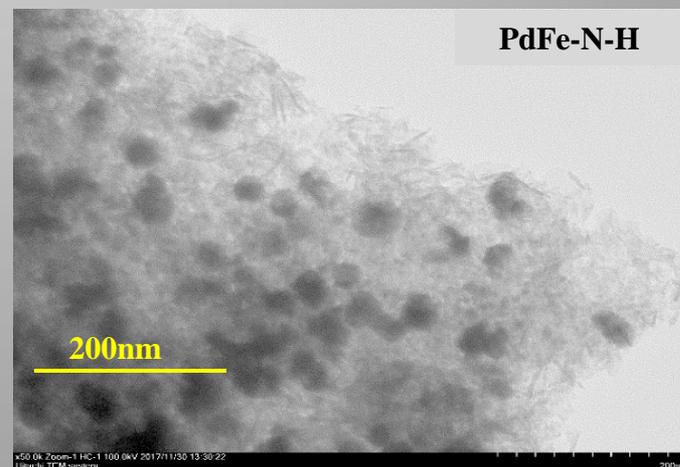


ТЕМ анализ показал, что кристаллы оксида алюминия имеют игольчатую структуру (длина - 30 нм, и ширина - 3 нм)

### Физико-химические свойства

#### 3Pd-8Fe/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:

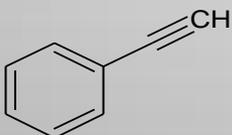
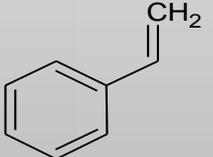
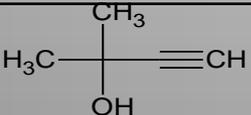
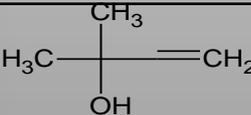
Были приготовлены биметаллические катализаторы, отличающиеся кальцинацией (в воздухе, азоте), восстановленные водородом при 400 °С.



## Выводы:

На основе полученного в ОИВТ РАН носителя был разработан новый Pd-Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатор селективного гидрирования алкинов в алкены. Установлено, что каталитическая активность и селективность зависят от условий кальцинации катализатора, которые напрямую влияют на размер и распределение частиц палладия, а также адсорбцию СО на активных центрах. Показано, что биметаллические Pd-Fe катализаторы повышают активность и селективность. Наилучшая селективность была достигнута на **катализаторе PdFe-N-H**, полученном при кальцинации в азоте при 400 °С с последующим восстановлением в водороде при 400 °С. Синтезированный катализатор представляет собой альтернативу токсичному катализатору Линдлара в процессах селективного гидрирования алкинов.

L.M. Кустов V.P. Zakharov, A.Z. Zhuk et al. "Selective Liquid-Phase Hydrogenation of the C≡C Bond under Mild Conditions on Pd-Fe/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts» Industrial & Engineering Chemistry Research (2018) . In Press.

№	Катализатор	Исходное вещество	Продукт	t <sup>a</sup> , мин	Селективность, %
1	Катализатор Линдлара 5Pd/CaCO <sub>3</sub> (Pb)	 PhA	 St	150	87
2	Pd-A-H			10	79
3	PdFe-A			11	72
4	PdFe-A-H			5.5	85
5	Pd-N-H			4.6	75
6	PdFe-N			11	87
<b>7</b>	<b>PdFe-N-H</b>				
8	Катализатор Линдлара 5Pd/CaCO <sub>3</sub> (Pb)	 DMAC	 DMVC	32	89
9	Pd-N-H			6	80
<b>10</b>	<b>PdFe-N-H</b>				

Восстановленные образцы Pd-Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> обладают магнитными свойствами и легко отделяются от реакционного раствора постоянным магнитом



## 4.2. Разработка новых материалов для аддитивных технологий на основе алюминия.

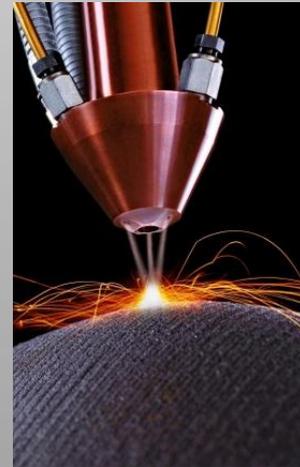
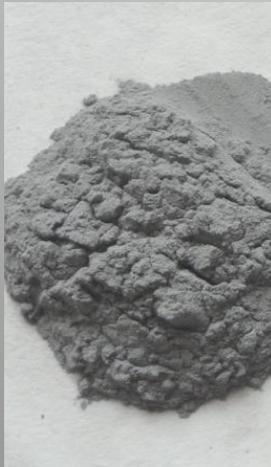
*(Хоз. Договор № ПМЦИ-2017/08) Г.Н. Амбарян, А.А. Леонов, И.Г. Валиуллин, М.С. Власкин.*

### Цели работы:

- Разработка технологии контролируемого окисления порошка алюминия.
- Получение частично окисленного алюминиевого порошка с размером частиц 30-40 мкм с достижением 5, 10 и 20% степени окисления.

Область применения создаваемых материалов получения металлокерамических изделий методом аддитивного формования. (расходный материал для «3D принтеров»).

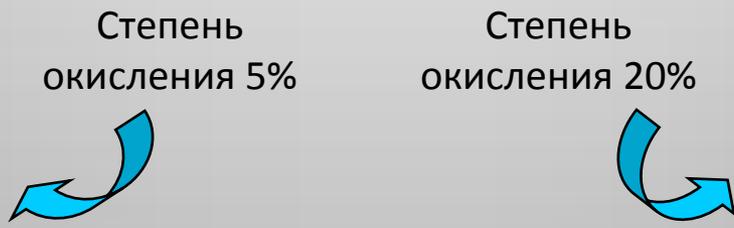
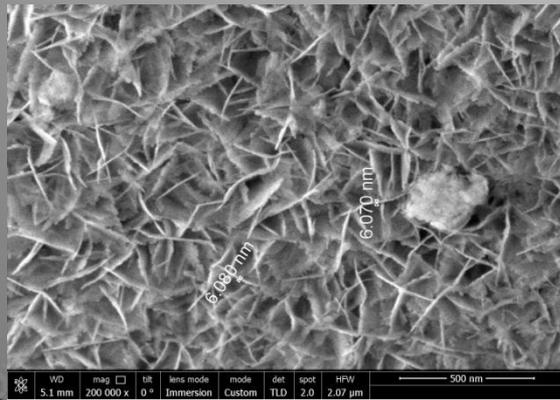
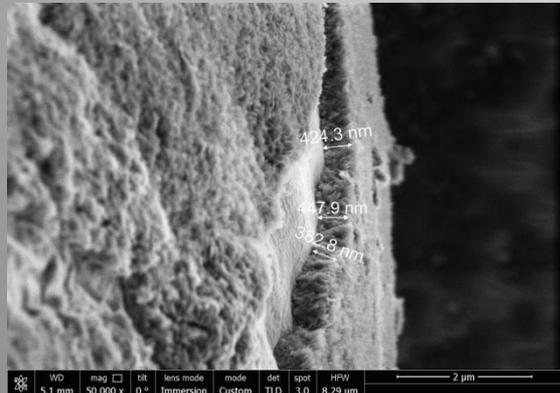
Энергетическое машиностроение, космос, авиация, автомобилестроение, макетирование широкого спектра деталей машин и элементов сооружений



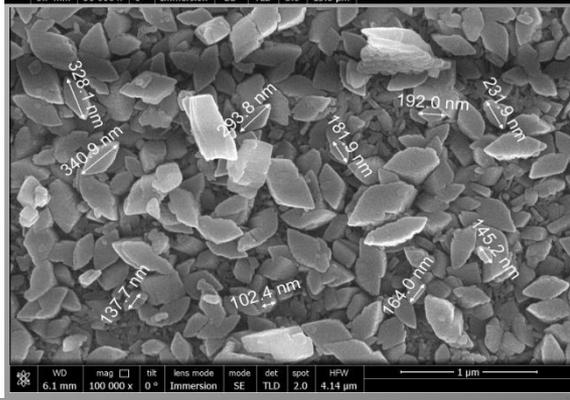
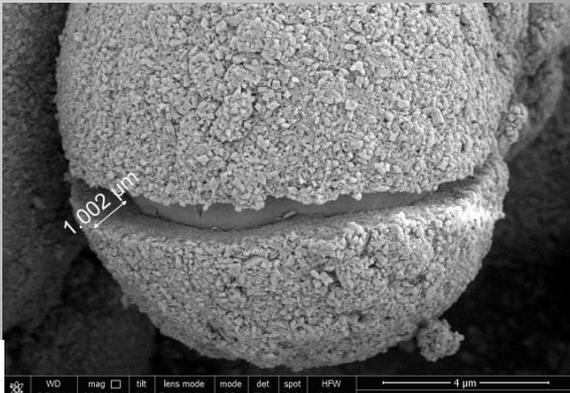
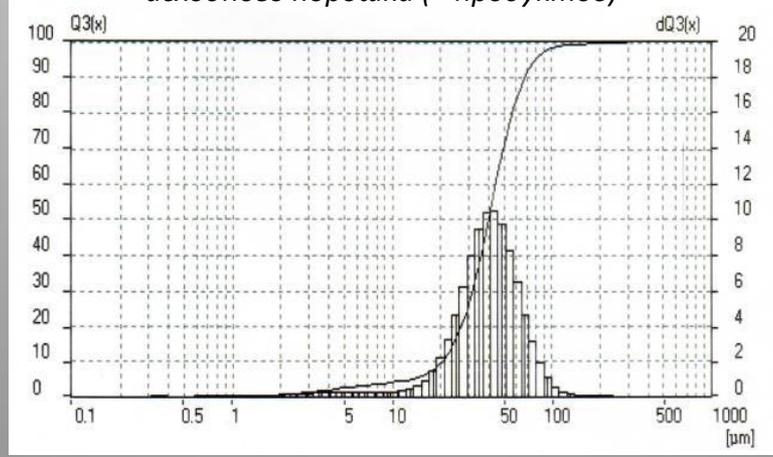
# Результаты:

- Проведена отработка параметров автоклавного окисления, позволяющего получить алюминий с различной степенью окисления.
- Выбраны оптимальные режимы автоклавного окисления, обеспечивающие получение частично окисленного алюминия со степенью окисления  $5, 10, 20 \pm 2\%$  (после термообработки). Нарботаны три партии порошка-продукта по 40 кг каждая.
- В результате анализа дифрактограмм было установлено, что помимо металлического алюминия в образцах присутствует мелкодисперсный  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .
- На микрофотографиях видно, что относительно гладкая поверхность алюминия покрыта слоем оксида алюминия различной толщины.

*Ambaryan G.N., Vlaskin M.S., Shkolnikov E.I., Zhuk A.Z. Preparation and Characterization of Core-Shell Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Composites with Adjusted Structure through Fast Hydrothermal Oxidation of Aluminum // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2017. vol. 250. № 1. № 012050.*



Распределение частиц по размерам исходного порошка ( $\approx$  продуктов)



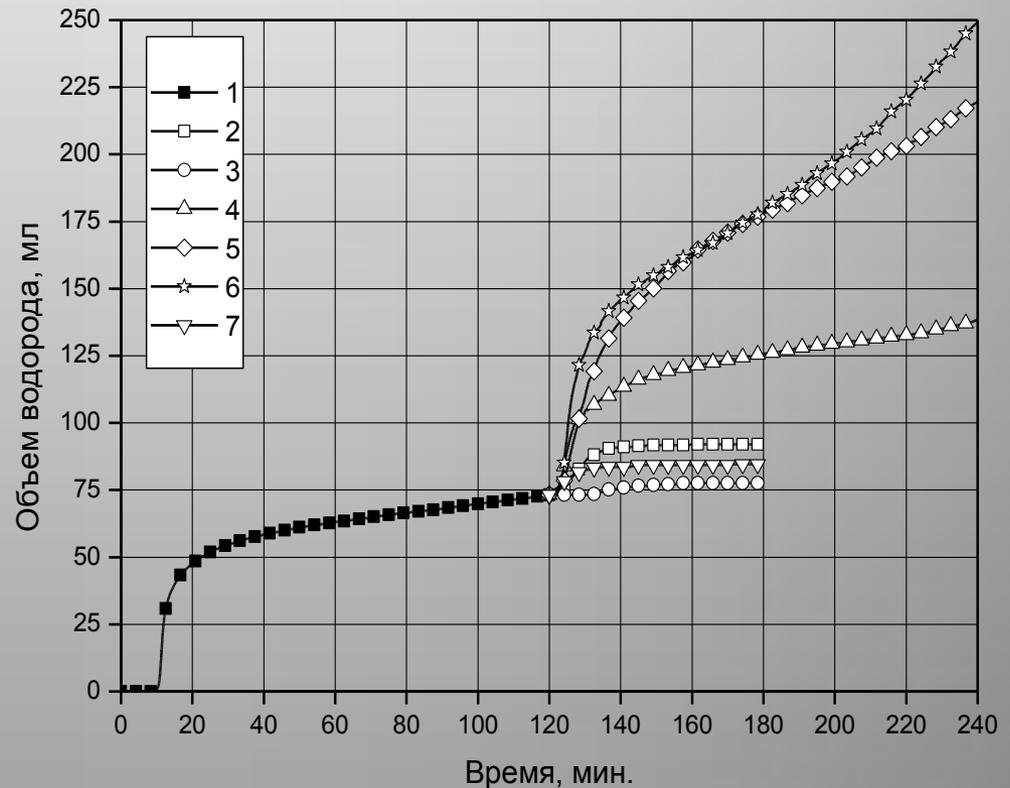
### 4.3. Исследование влияния промежуточной термообработки на процесс окисления порошкообразного алюминия. *О.А. Буряковская, М.С. Власкин.*

**Цель работы:** исследование возможности получения порошка Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> композита с заданной (высокой) степенью окисления в воде без применения дополнительных химических добавок.

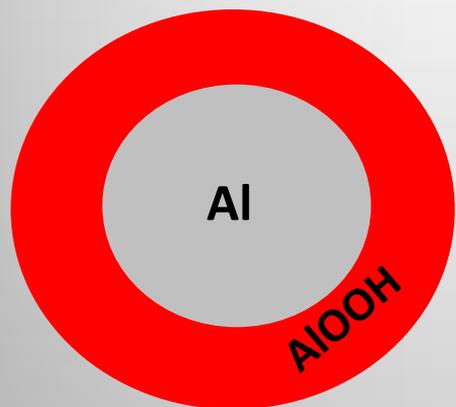
Был предложен способ, в котором после остановки реакции окисления алюминия в дистиллированной воде продукт окисления (частично окисленный порошок алюминия) подвергается термической обработке, в результате которой плотная оксидная пленка растрескивается, после чего продукт термообработки подвергается повторному окислению в дистиллированной воде.

Графики зависимости объема выделившегося водорода (на 1 г образца) от времени в ходе окисления в воде исходного порошка алюминия (кривая 1) и продуктов термообработки при различных температурах:

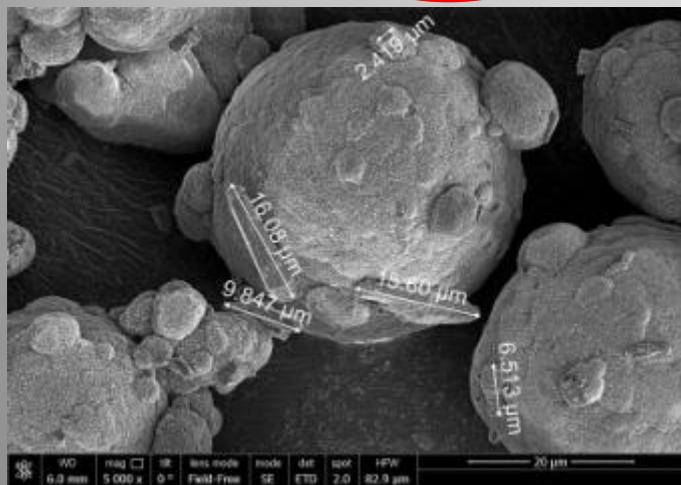
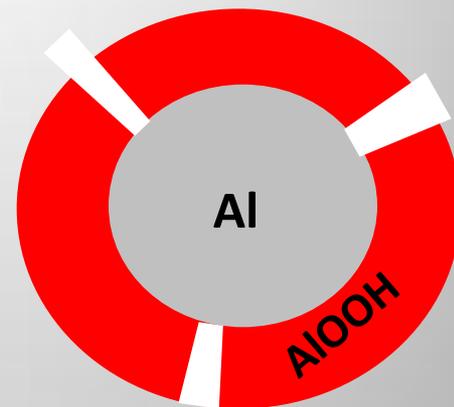
- 120 °С (кривая 2);
- 200 °С (кривая 3);
- 300 °С (кривая 4);
- 400 °С (кривая 5);
- 500 °С (кривая 6);
- 600 °С (кривая 7).



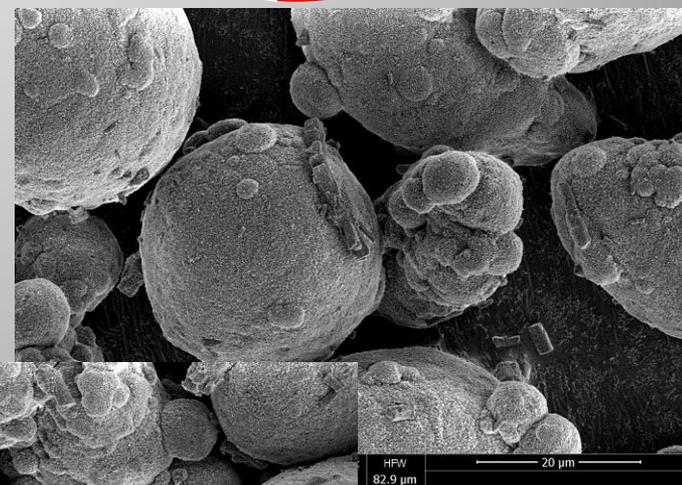
Продукт окисления алюминия в воде –  
частицы алюминия, покрытые плотным  
слоем гидроксида алюминия



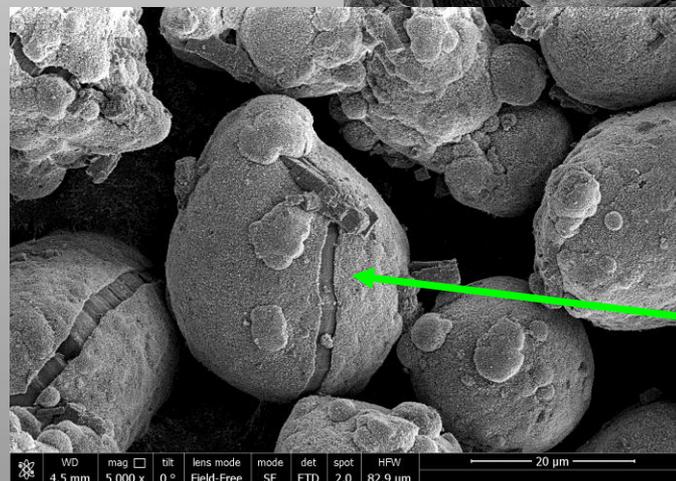
Продукт после термообработки



T=300 °C



T=500 °C



Появляются  
трещины

Установлено, что продукты термообработки при температурах 400-500 °C обладают наибольшей реакционной способностью по отношению к воде при повторном окислении.

#### 4.4. Гидротермальное окисление алюминия. *М.С. Карманов, М.С. Власкин.*

В 2008-2010 гг. в ОИВТ РАН были разработаны проточные реакторы гидротермального окисления алюминия ( $T=300-350\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), на основе которых были созданы когенерационные энерготехнологические установки КЭУ-10 и ЭТК-100.

**Энергоносителем для установок данного типа служил порошок алюминия с максимальным размером частиц не более  $40\text{ }\mu\text{m}$ .**

Оптимизация параметров процесса гидротермального окисления **позволила организовать реакцию взаимодействия с водой массивных кусков алюминия (гранул).** Реакция окисления протекает без участия каких либо дополнительных химических веществ или катализаторов при относительно невысоких температурах ( $\sim 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) с близкой к 100 % степенью превращения алюминия. Размер окисляемых кусков алюминия (гранул, прутков, слитков и т.п.) не ограничен (ограничение - размеры реактора). Скорость окисления алюминия – порядка 1 см/час.

КЭУ-10



ЭТК-100



**Al- 0.05 \$/МДж  
ДТ - 0.035 \$/МДж**

**Отказ от использования порошка позволяет снизить топливную составляющую алюмоводородной генерации полезной энергии в 2-3 раза и существенно упростить конструкцию реактора.**

## V. Заключение: наиболее значимые результаты.

1. Разработана методика синтеза дешевого, эффективного катализатора на углеродном носителе, основанная на пиролизе этилендиамина (EDA) и солей Co и Fe.
2. Достигнуты рекордные для алюминий – ионного аккумулятора значения емкости катодного материала 117 Ач/г (до 120 - 170 Вт ч/кг).
3. Успешно выполнены эксперименты по гидротермальному окислению массивных кусков алюминия (гранул). Отказ от использования порошка позволяет снизить топливную составляющую алюмоводородной генерации полезной энергии в 2-3 раза и существенно упростить конструкцию реактора.



Спасибо за внимание