

На правах рукописи

КАЗАКОВ АЛЕКСЕЙ НИКОЛАЕВИЧ

**РАЗРАБОТКА ВОДОРОДНОЙ СИСТЕМЫ АККУМУЛИРОВАНИЯ
ЭНЕРГИИ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОГИДРИДНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ**

Специальность 2.4.5. Энергетические системы и комплексы

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2026

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Объединенном институте высоких температур Российской академии наук в лаборатории №13 водородных энергетических технологий.

Научный руководитель: Дуников Дмитрий Олегович

Кандидат физико-математических наук, доцент
кафедры общей физики и ядерного синтеза
ФГБОУ ВО «НИУ «МЭИ»

**Официальные
оппоненты:**

Ведущая организация:

Защита диссертации состоится «xx» xxxx 2026 г. в xx часов xx мин. на заседании диссертационного совета МЭИ.130 при ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский университет «МЭИ» по адресу: 111250, г. Москва, ул. Красноказарменная, д.17, стр.3, ауд XXXX.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «НИУ «МЭИ».

Автореферат разослан _____ xxxxxx 2026 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
МЭИ.130, д.т.н., профессор

СУСЛОВ К.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследования и степень разработанности проблемы. В настоящее время одними из приоритетных направлений в развитии энергетического сектора в мировом сообществе, в том числе Российской Федерации являются разработка новых технологий, ориентированных на использование возобновляемых ресурсов и формированию условий для перехода к низкоуглеродной экономике (Парижское соглашение 2015г). Повышение эффективности использования энергетических ресурсов и переход от прямого использования ископаемых к более эффективным низкоуглеродным энергоносителям – электричеству и водороду, внедрение энергосберегающих технологий, увеличение производства электроэнергии на основе возобновляемых источников энергии (ВИЭ) способствует улучшению экологической ситуации, рациональному использованию энергетических ресурсов и децентрализации энергоснабжения.

Внедрение водородных технологий аккумулирования энергии могут быть востребованы в отраслях телекоммуникаций и обработки данных, в распределенных сетях энергоснабжения в качестве системы резервного электроснабжения и локальных объектах инфраструктуры. Применение аккумулирования энергии в водороде с последующим получением электроэнергии в топливных элементах позволяет избежать потерь энергии в результате саморазряда и существенно повысить экологическую безопасность по сравнению с химическими аккумуляторными батареями и дизель-генераторами, используемыми для этой цели в настоящее время. Разработка и внедрение новых водородных технологий с низким углеродным следом является актуальной задачей, подтвержденная разработанной «Дорожной картой» развития высокотехнологичного направления «Водородная энергетика» на период до 2030 года в Российской Федерации. Под термином «водородная энергетика» подразумевается совокупность технологий производства, транспортировки, аккумулирования и использования водорода.

Производство водорода с нулевым уровнем выбросов путем электролиза и его использование в топливных элементах для генерации энергии является одной из основных концепций развития водородной энергетики. При разработке таких систем аккумулирования энергии основные научно-технические барьеры связаны с созданием энергоэффективных систем хранения водорода и последующей интеграции с электролизером и топливным элементом. Совместное использование различных компонентов инфраструктуры водородной энергетики позволит повысить общую эффективность таких систем за счет синергетического эффекта снижения влияния неблагоприятных факторов и усиления преимуществ комбинированных методов.

Наиболее популярные методы хранения водорода делятся на физические (сжатие, сжижение и криокомпрессия) и основанные на взаимодействии водорода с другими веществами (адсорбция, металлогидриды и химические гидриды).

Достоинствами металлгидридных материалов являются высокое объемное содержание водорода, широкий интервал рабочих давлений и температур, постоянство давления при гидрировании и дегидрировании, регулируемость давления и скорости выделения водорода. Металлогидридные системы хранения водорода просты по конструкции, надежны и безопасны при эксплуатации, имеют низкую вероятность утечек водорода из-за невысокого давления, выделяют высокочистый водород, бесшумны, компактны. Создание эффективных систем хранения связано в первую очередь с необходимостью организации эффективного тепломассопереноса для успешного отвода или подвода теплоты реакции поглощения и выделения водорода.

Значительный вклад в развитие металлгидридных технологий внесли работы Г. Сандрока, Б.П. Тарасова, С.П. Малышенко, В.Н. Вербецкого, М. Ляроша, М.В. Лотоцкого, П. Мутхукумара и других. В работах этих авторов рассмотрены фундаментальные аспекты взаимодействия металлов и интерметаллических соединений с водородом, исследованы свойства различных классов гидридообразующих материалов, предложены подходы к интенсификации тепломассообмена в металлгидридных реакторах.

Несмотря на значительное количество работ по отдельным аспектам металлгидридных технологий, комплексные исследования интегрированных систем «электролизер — металлгидридный реактор — топливный элемент» представлены недостаточно полно. В частности, остается открытым вопрос об эффективных режимах теплового управления при согласованной работе всех трех подсистем, подбор и исследование водородпоглощающих материалов, удовлетворяющих требованиям подсистем генерации и потребления водорода. Таким образом, исследования тепловых процессов в металлгидридных реакторах в энергоустановках с водородным аккумулярованием и разработка металлгидридных материалов обратимо поглощающих водород в требуемых интервалах температур и давлений с приемлемым тепловым эффектом реакции сорбции/десорбции являются актуальными задачами.

Цели и задачи исследования: Целью работы является разработка и исследование водородной системы аккумулярования энергии на основе металлгидридных технологий. Для достижения поставленной цели в работе требуется решить следующие задачи:

1. Поиск и исследование физико-химических свойств новых водородпоглощающих интерметаллических соединений, способных эффективно поглощать и выделять водород в широком интервале давлений и температур.

2. Экспериментальные исследования активированных порошков образцов ИМС для определения пористости и проницаемости металлгидридного слоя с применением уравнения Козени-Кармана.

3. Экспериментальные исследования работы металлгидридного реактора хранения водорода с элементом Пельтье при зарядке-разрядке.

4. Разработка и создание лабораторного образца энергоустановки с водородным аккумулированием энергии (H2Smart) мощностью до 1 кВт (э) и исследование режимов совместной работы электролизера, батареи топливных элементов и металлгидридной системы хранения водорода

Объектом исследования является водородная система аккумулирования энергии на основе металлгидридных технологий

Предметом исследования являются водородсорбционные, термодинамические и структурные свойства интерметаллических соединений (ИМС) типа AB_5 (на базе $LaNi_5$ с частичным замещением компонентов), процессы тепломассообмена в металлгидридных пористых средах, рабочие характеристики и режимы согласованного функционирования металлгидридных реакторов хранения водорода в составе энергоустановки на базе топливных элементов.

Научная новизна работы

1. Получены новые экспериментальные данные о влиянии частичного изоморфного замещения в ИМС типа $LaNi_5$ (замещение Ni на Al, Mn, Fe и La на Ce/мишметалл) на параметры элементарной ячейки ($a=b$ и c) кристаллической структуры образцов ИМС, равновесное давление абсорбции-десорбции водорода и обратимую емкость при температурах, близких к комнатным (295–333 К), рассчитаны термодинамические функции ΔH и ΔS для абсорбции-десорбции водорода.

2. Впервые для металлгидридных порошков новых составов ИМС экспериментально определены характеристики проницаемости и пористости слоя с применением уравнения Козени-Кармана для описания их гидравлического сопротивления.

3. Впервые экспериментально показано, что использование элемента Пельтье при зарядке позволяет существенно увеличить количество поглощённого водорода (до 280 нл против 21 нл без охлаждения), а при разрядке – стабилизировать давление подачи водорода и обеспечить непрерывную работу батареи топливных элементов.

4. Для интегрированной водородной энергоустановки с металлгидридным аккумулированием определены системные энергетические характеристики металлгидридного реактора: при принудительном водяном охлаждении достигнуты удельные энергетические плотности 0.088 кВт·ч/кг и 0.401 кВт·ч/л, что соответствует хранению 590 нл H_2 (1.05 масс.%). Рассчитанное число Био ($Bi \approx 20$) подтверждает доминирование внутреннего теплового сопротивления в гидридном слое, что обосновывает необходимость использования тонких засыпок (менее 10 мм) и повышения эффективной теплопроводности ($>2 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$) для интенсификации тепломассообмена.

Теоретическая значимость работы

1. Уточнены фундаментальные представления о взаимосвязи между химическим составом, объемом кристаллической ячейки и термодинамическими свойствами (энтальпия, энтропия, равновесное давление) интерметаллических гидридов, что позволяет целенаправленно модифицировать составы ИМС под заданные рабочие параметры для разработки водородных систем аккумулирования энергии.

2. Получен массив экспериментальных данных по кинетике и термодинамике сорбции/десорбции водорода, а также по фильтрационным свойствам металлгидридных порошков, необходимый для верификации и уточнения математических моделей процессов тепломассообмена в пористых средах.

Практическая значимость работы

1. Разработан, изготовлен и испытан лабораторный образец интегрированной водородной энергоустановки «H2Smart», включающей подсистемы электролиза, металлгидридного хранения (реактор PXO-1) и генерации электроэнергии (топливный элемент), способной работать в режимах аккумулирования, сглаживания неравномерности ВИЭ и бесперебойного питания (UPS).

2. Обоснован выбор составов ИМС для практического применения: ИМС $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Ni}_5$ рекомендован для систем длительного хранения водорода, производимого электролизным методом.

3. Сформулированы инженерные рекомендации по интенсификации тепломассообмена в металлгидридных реакторах (необходимость использования тонких засыпок менее 10 мм, высокотеплопроводных добавок и оребрения) для повышения общей эффективности водородных энергоустановок.

Соответствие диссертации паспорту специальности. Исследование, проводимое в рамках диссертационной работы, соответствует п. 2 в части: математическое моделирование, численные и натурные исследования физико-химических и рабочих процессов, протекающих в энергетических системах и установках на органическом и альтернативных топливах и возобновляемых видах энергии, их основном и вспомогательном оборудовании и общем технологическом цикле производства электрической и тепловой энергии; п. 3 в части: разработка, исследование, совершенствование действующих и освоение новых технологий и оборудования для производства электрической и тепловой энергии, использования органического и альтернативных топлив, и возобновляемых видов энергии, водоподготовки и водно-химических режимов, способов снижения негативного воздействия на окружающую среду, повышения надежности и ресурса элементов энергетических систем, комплексов и входящих в них энергетических установок; п. 6 в части: теоретический анализ, экспериментальные исследования, физическое и математическое моделирование, проектирование энергоустановок, электростанций и энергетических комплексов, функционирующих на основе преобразования возобновляемых видов энергии (энергии водных потоков, солнечной энергии,

энергии ветра, энергии биомассы, энергии тепла земли и других видов возобновляемой энергии) с целью исследования и оптимизации их параметров, режимов работы, экономии ископаемых видов топлива и решения проблем экологического и социально-экономического характера., приведенных в паспорте специальности 2.4.5 «Энергетические системы и комплексы».

Методы и средства исследования. В диссертационной работе использованы общенаучные и специальные методы исследований. Приготовление лабораторных образцов ИМС проводилось аргодуговым плавлением по оптимизированной методике. Определение фазового состава и параметров кристаллической решетки приготовленных ИМС проведено методом рентгенофазового анализа с использованием дифрактометра D8 Advance (Bruker) с Cu (K α) излучением. Обработка дифрактограмм проводилась в программных средах Jana2006 и Crystal Impact Match с использованием дифракционных баз данных JCPDS PDF-2.

Исследования микроструктуры и морфологии поверхности активированных металлгидридных порошков проведены на растровом электронном микроскопе VEGA 3 с LaB₆ катодом и модулем энергодисперсионного анализа Oxford Instruments INCAx-act, адсорбционными методами на анализаторе Quantachrome Nova 1200e и методами гранулометрии и порометрии. Водородсорбционные свойства сплавов исследовали с помощью газовой РСТ (давление-концентрация-температура) установки типа Сивертса.

Разработка и исследование рабочих характеристик металлгидридных реакторов и водородных энергоустановок были проведены с применением модернизированного комплексного экспериментального стенда 12-04 ОИВТ РАН.

Положения, выносимые на защиту

1. Новые экспериментальные данные о влиянии частичного изоморфного замещения в ИМС типа LaNi₅ (замещение Ni на Al, Mn, Fe и La на Ce/мишметалл) на параметры элементарной ячейки ($a=b$ и c) кристаллической структуры образцов ИМС, равновесное давление абсорбции-десорбции водорода и обратимую емкость при температурах, близких к комнатным (295–333 K), на термодинамические параметры абсорбции-десорбции водорода

2. Для активированных порошков новых составов ИМС на основе экспериментальных данных определены характеристики пористости и проницаемости с применением уравнения Козени-Кармана для описания гидравлического сопротивления металлгидридного слоя.

3. Экспериментальное подтверждение возможности применения циклического охлаждения/нагрева элементами Пельтье для управления тепловыми процессами в МГ-реакторе.

4. Результаты создания и исследования режимов работы интегрированной водородной энергоустановки. Экспериментально подтверждена работоспособность установки в режимах аккумулирования энергии и обеспечения бесперебойного

питания с выдачей до 600 Вт полезной мощности при использовании рекуперации тепла и элементов Пельтье.

Апробация результатов исследования. Основные положения и результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих научно-технических конференциях: Всероссийская молодежная конференция с международным участием "Системные исследования в энергетике - 2019", 27-31 мая 2019, Иркутск, Россия; 4th International Symposium on Materials for Energy Storage and Conversion (mESC-IS 2019), 11-13 сентября 2019 Акаяка, Мугла, Турция; V Всероссийская конференция "Теплофизика и физическая гидродинамика" с элементами школы молодых ученых, с 13 по 20 сентября 2020 года в г. Ялта, Республика Крым, Россия; I Всероссийская научно-техническая конференция с международным участием, «Развитие методов прикладной математики для решения междисциплинарных проблем энергетики» г. Ульяновск, 6 - 7 октября 2021 г.; XVII Российская конференция «Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики», 21 – 23 ноября 2022 года, Санкт-Петербург. IX Всероссийская школа-конференция молодых ученых «Органические и гибридные наноматериалы», Иваново, 20–23 июня 2023 г.; XVIII Всероссийская школа-конференция «Актуальные вопросы теплофизики и физической гидрогазодинамики» 30 июня – 4 июля 2025 г. Москва, Россия;

Публикации

По теме диссертационной работы опубликовано 18 печатных работ, из них 5 входят в перечень ВАК.

Объем и структура работы

Диссертация включает введение, 4 главы основного содержания, заключение, список использованной литературы. Общий объем работы составляет 145 страниц, содержит 37 рисунков и 8 таблиц. Список литературы насчитывает 176 источников.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении представлена и обоснована актуальность работы, сформулированы цели и основные задачи, показана научная новизна и практическая значимость и приведены основные результаты, выносимые на защиту.

В первой главе приведен литературный обзор по теме диссертации. Рассмотрено современное состояние мировой энергетики и тенденции к переходу от традиционных источников энергии к новому энергетическому укладу на основе возобновляемых источников энергии с низким углеродным следом. Отмечено, что для трансформации энергетики необходимы разработка и создание эффективных систем аккумулирования энергии. Проведен анализ систем хранения энергии и выделено, что одним из наиболее перспективных промежуточных энергоносителей является водород за счет высокой удельной теплоты сгорания и экологичности. Водород является вторичным энергоносителем и аккумулятором энергии, и этим определяются наиболее

перспективные направления его использования для аккумулирования электроэнергии для автономных и распределенных энергоустановок на основе ВИЭ, при создании резервных и аварийных систем энергообеспечения с водородным аккумулированием, а также в системах производства водорода за счет избыточных мощностей ЭС для обеспечения потребителей других отраслей. Водородные системы аккумулирования энергии являются перспективным решением благодаря возможности длительного хранения без потерь и высокой плотности хранения энергии. Представлены

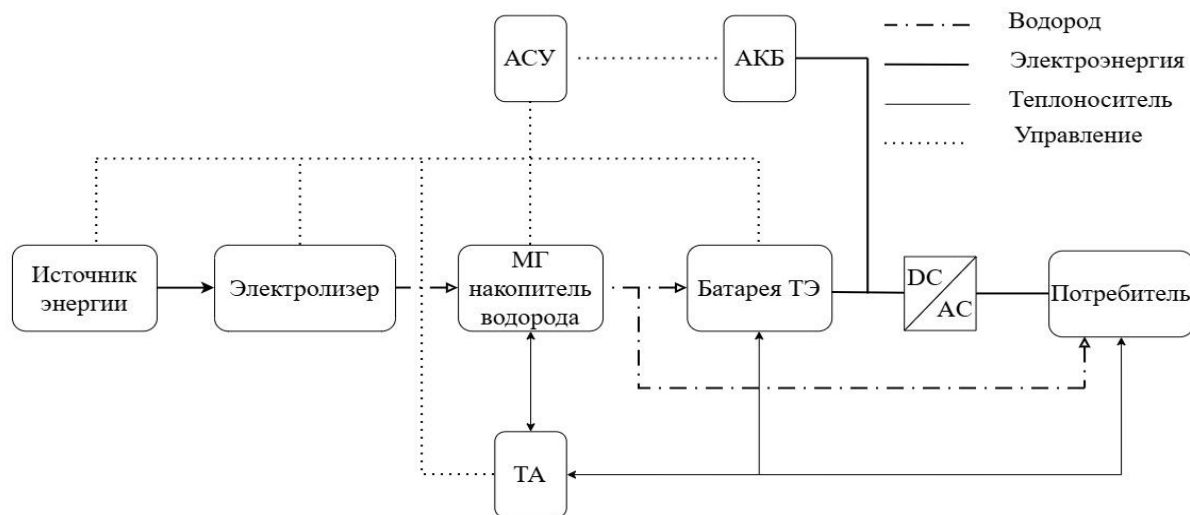


Рис. 1. Принципиальная схема интегрированной энергоустановки с водородным аккумулированием энергии. АСУ – автоматическая система управления, АКБ – аккумуляторная батарея, ТА – аккумулятор тепла, ТЭ – топливный элемент

концептуальные схемы водородных систем для хранения энергии, очистки водорода в рамках хранения энергии и компримирования (Рис.1).

Приведены основные методы производства водорода, его очистки и хранения в настоящее время. Среди разрабатываемых технологий очистки и хранения водорода перспективными являются устройства и системы, основанные на использовании интерметаллических соединений (ИМС), способных избирательно и обратимо поглощать водород [5, 6]. Избирательность поглощения водорода, возможность гибко контролировать термодинамические свойства интерметаллических сплавов с помощью варьирования их состава позволяет использовать их не только для хранения, но и для высокоэффективной очистки водорода, создания термохимических тепловых насосов и водородных компрессоров. Приведены преимущества и недостатки различных типов ИМС. Отмечено, что наиболее перспективными ИМС являются сплавы AB_5 типа благодаря ряду преимуществ: возможность варьирования рабочих характеристик при температурах 273 - 373 К и давлениях 0 – 10.0 МПа за счет изменения состава, легкость активации, устойчивость к небольшим количествам примесей водяного пара и кислорода в водороде, легкость восстановления свойств после отравления поверхности газами CO , H_2S . Сформулированы требования к свойствам ИМС, необходимых для

практического применения в системах водородного аккумулирования энергии. Также в обзоре рассмотрены основные области применения металлгидридных технологий и существующие системы и установки, их преимущества и недостатки. Рассмотрены основные конструкционные решения и подходы к интенсификации протекающих в металлгидридных системах процессов. Проанализированы существующие схемы интеграции водородных систем аккумулирования энергии в энергоустановки на основе возобновляемых источников энергии.

Вторая глава содержит два раздела. В первом разделе приведены описание экспериментальных методик и оборудования. Представлена разработанная методика приготовления лабораторных образцов ИМС аргонодуговым плавлением, а также физико-химические методы исследования интерметаллических соединений и их гидридов, в частности рентгенофазовый анализ (РФА), сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), система энергодисперсионного микроанализа, адсорбционные методы и методы гранулометрии и порометрии. Описана установка и приведена методика определения состава гидридных фаз интерметаллических соединений волюмометрическим способом. Разработка и исследование рабочих характеристик металлгидридных реакторов и водородных энергоустановок были проведены с применением модернизированного комплексного экспериментального стенда 12-04 ОИВТ РАН.

Во втором разделе представлена экспериментальная водородная энергоустановка с описанием его основных узлов, принципиальной схемы. Описаны методики проведения экспериментальных исследований.

Общий вид энергоустановки H2Smart представлена на Рис. 2.

В состав образца входят:

1. Подсистема электролиза на основе генератора водорода «H2box-100» с протонообменной мембраной;
2. Подсистема хранения водорода на основе металлгидридного реактора РХО-1;
3. Подсистема хранения тепловой энергии на основе жидкостных теплообменников, обеспечивающих рекуперацию тепла энергоустановки;
4. Батарея топливных элементов с твердополимерной мембраной, модель E-1100;
5. Автоматизированная система научных исследований (АСНИ) на интегрированном шасси NI PXI (производитель National Instruments, США)



Рис. 2. Общий вид энергоустановки H2Smart

Система смонтирована в виде отдельного модуля и размещена в стандартной 19-дюймовой стойке.

Подсистема электролиза (генератор водорода) предназначена для получения водорода методом электролиза с протонообменной мембраной. Подсистема хранения водорода «РХО-1» представлена в виде металлогидридного реактора (Рис.3) и обеспечивает длительное хранение водорода в твердом связанном состоянии в гидриде интерметаллического соединения $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Ni}_5$, полученного в подсистеме электролиза «Н2Вох», а также от внешнего источника водорода. В соответствии с спецификацией топливного элемента

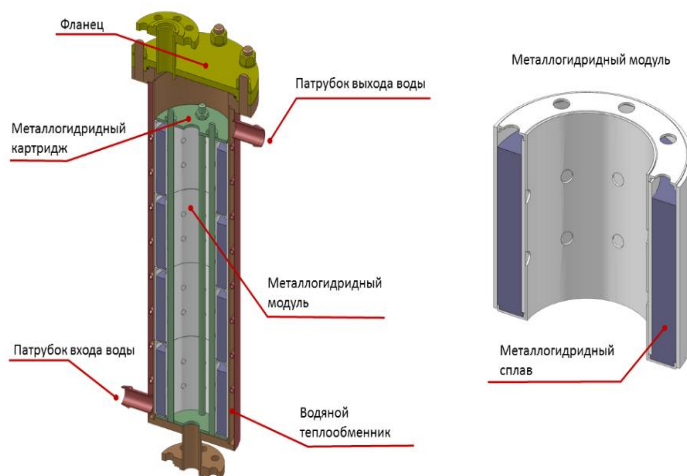


Рис. 3. Металлогидридный реактор хранения и очистки водорода «РХО-1».

рабочее давление водорода должно находиться в диапазоне от 0.155 до 0.183 МПа. Выбранный сплав $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Ni}_5$ обеспечивает требуемые уровни давления для питания батареи топливных элементов при температуре теплоносителя около 20°C. На диаграмме Р-С-Т плато десорбции при 20°C расположено на уровне 0.2 МПа, а при 40°C находится на уровне около 0.45 МПа. Помимо этого, выбранный сплав должен обеспечивать интенсивное поглощение водорода при зарядке от электролизера. При максимальной производительности электролизера 1.67 нл мин⁻¹ максимальное давление водорода на выходе составляет 0.3 МПа, что соответствует необходимому давлению для зарядки металлогидридного реактора.

В третьей главе представлены основные результаты исследования кристаллической структуры, микроструктуры и морфологии активированных порошков металлогидридных материалов, их водородопоглощающих свойств.

На основе сформулированных в первой главе требований для разработки водородных систем аккумулирования энергии на основе ВИЭ и создания интегрированных энергоустановок были выбраны и приготовлены лабораторные образцы ИМС на основе LaNi_5 с частичным замещением основных компонентов на другие металлы.

1. Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ полученных образцов показал высокую гомогенность всех исследуемых образцов (Рис. 4).

Полученные спектры хорошо описываются теоретически рассчитанными. Положения линий совпадают с расчетными и отсутствуют пики (интенсивность которых бы превышала интенсивность фона) принадлежащих другим фазам.

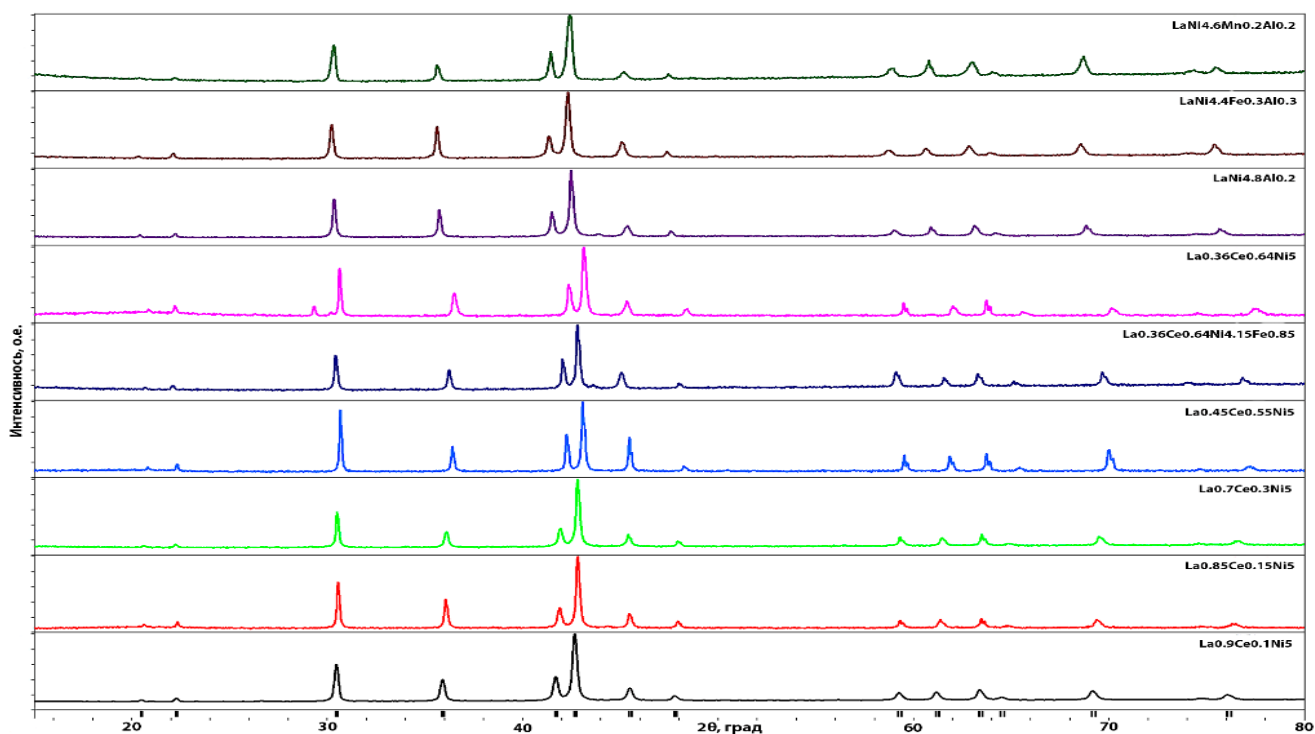


Рис. 4. Рентгенограммы ИМС AB_5 типа

Рентгенограммы подтверждают, что кристаллические структуры полученных соединений принадлежат структурному типу $CaCu_5$.

2. Водородпоглощающие свойства

РСТ-изотермы десорбции водорода представлены на Рис. 5.

Частичное замещение Ni на Al, Mn, Fe значительно снижает равновесное давление водорода по сравнению с исходным $LaNi_5$. Это связано с тем, что большие атомы Al, Mn, Fe относительно атомов Ni увеличивают параметры кристаллической элементарной ячейки, что приводит к увеличению межатомных пустот в кристаллической структуре. Наибольшая обратимая емкость 1.2 %масс H_2 измерена для $LaNi_{4.8}Al_{0.2}$, но давление равновесия водорода слишком низкое для использования в системе хранения водорода.

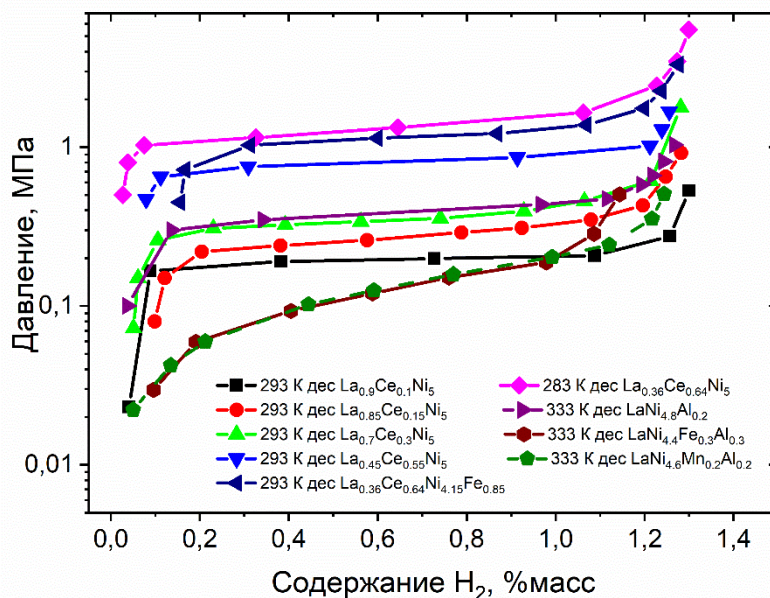


Рис. 5. РСТ изотермы ИМС AB_5 типа

С другой стороны, частичное замещение La на Ce или использование смеси редкоземельных металлов (мишметалл Mm) увеличивает равновесное давление водорода. Этот эффект появляется из-за уменьшения объема кристаллической ячейки

для Се-замещенных сплавов. Особое поведение сплавов, замещенных Се, связывают с промежуточным валентным состоянием Се (Ce^{3+} , Ce^{4+}). Сплавы $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Ni}_5$ и $\text{La}_{0.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Ni}_5$ обладают подходящими равновесными давлениями и емкости по водороду для использования в системах длительного хранения водорода, получаемого путем электролиза, в том числе с использованием энергии ВИЭ.

Водородсорбционные и термодинамические свойства исследованных образцов приведены в Таблице 1. Образцы ИМС с низкими равновесными давлениями обладают высокой стабильностью гидридов, что увеличивает циклическую стабильность при их использовании в системах хранения водорода. Для образцов с высокими равновесными давлениями характерны более высокие обратимые емкости по водороду, что позволит оптимизировать массогабаритные характеристики систем хранения водорода.

Таблица 1. Водородсорбционные и термодинамические свойства ИМС AB_5 типа.

Состав ИМС	$P_{\text{дес}} 295 \text{ К,}$ МПа	$C_{\text{обр}} 295 \text{ К,}$ %масс H_2	$\Delta H_{\text{дес,}}$ кДж·моль $^{-1}$	$\Delta S_{\text{дес,}}$ Дж·моль $^{-1}$ ·К $^{-1}$
$\text{LaNi}_{4.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Al}_{0.2}$	0.023 ^a	0.9	-35.0	107
$\text{LaNi}_{4.8}\text{Al}_{0.2}$	0.074	1.2	-35.5	117
$\text{LaNi}_{4.4}\text{Fe}_{0.3}\text{Al}_{0.3}$	0.024 ^a	1.1	-36.1	110
$\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Ni}_5$	0.19	1.1	-32.0	114
$\text{La}_{0.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Ni}_5$	0.27	1.2	-33.2	122
$\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{Ni}_5$	0.36	1.1	-33.1	123
$\text{La}_{0.36}\text{Ce}_{0.64}\text{Ni}_{4.15}\text{Fe}_{0.85}$	1.18	1.1	-28.3	116
$\text{La}_{0.45}\text{Ce}_{0.55}\text{Ni}_5$	0.8	1.1	-24.7	102
$\text{La}_{0.36}\text{Ce}_{0.64}\text{Ni}_5$	1.33 ^a	1.2	-21.6	98

^a рассчитаны на основе термодинамических характеристик.

3. Выбор и исследование свойств ИМС для МГ реактора

В соответствии с техническими характеристиками топливного элемента рабочее давление водорода должно находиться в диапазоне от 0.155 до 0.183 МПа. Помимо этого, выбранный состав ИМС должен обеспечивать интенсивное поглощение водорода при зарядке от электролизера, при максимальной производительности которого в 1.67 нл·мин $^{-1}$ максимальное выходное давление водорода составляет 0.3 МПа. Исходя из этих требований и на основе анализа литературных данных был выбран и изготовлен ИМС AB_5 типа $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Ni}_5$.

Кристаллическая структура $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Ni}_5$ относится к гексагональному типу CaCu_5 пространственной группы $\text{P6}/\text{mmm}$. Методом Ритвельда определены параметры кристаллической решетки: $a = 4.996(2) \text{ \AA}$, $c = 3.994(3) \text{ \AA}$, $V_{\text{яч}} = 86.4 \text{ \AA}^3$.

Водородсорбционные свойства $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Ni}_5$ измерены в широком диапазоне давлений и температур (Рис. 6). ИМС $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Ni}_5$ обеспечивает требуемые уровни давления для питания батареи ТЭ при температуре теплоносителя около 293 К. На диаграмме Р-С-Т плато десорбции при 293 К расположено на уровне 0.2 МПа, а при 313 К находится на уровне около 0.45 МПа. С другой стороны, электролизер при максимальной производительности обеспечивает выходное давление водорода 0.3 МПа, что соответствует необходимому давлению для зарядки металлгидридного реактора. Максимальная гравиметрическая емкость по водороду для металлгидридного порошка составляет 1.3 масс% при 293 К. Термодинамические характеристики $\Delta S_{\text{МН}}$ и $\Delta H_{\text{МН}}$ - изменение энтропии и энтальпии в реакции водорода и ИМС определены с использованием уравнения Вант-Гоффа: $\Delta H_{\text{абс/дес}} = -31.3/32.0$ кДж/моль H_2 , $\Delta S_{\text{абс/дес}} = 116/114$ Дж/моль·К.

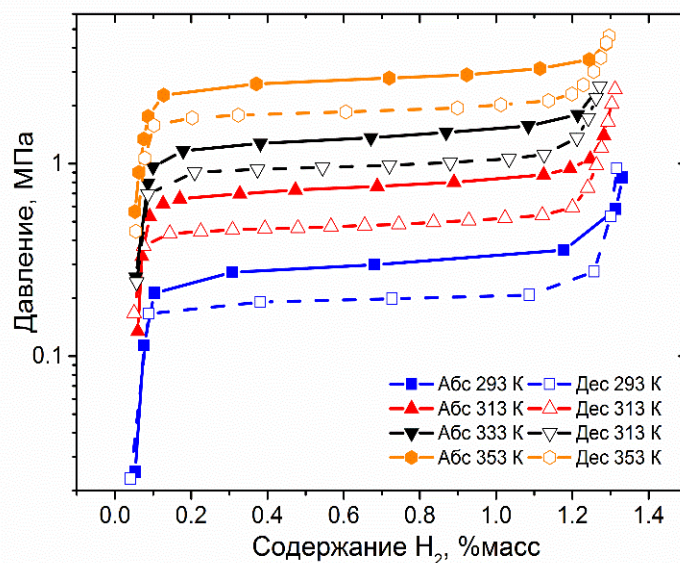


Рис.6. PCT-изотерма для ИМС $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Ni}_5$

Исследования образца ИМС $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Ni}_5$ массой 500 г в лабораторном реакторе вертикального расположения показало высокую неоднородность металлгидридного слоя при циклировании (Рис.7). Накопление напряжений в нижней области приводит к уплотнению и образованию агломератов и предотвращает разрушение крупных частиц. Образование агломератов происходит легко из-за увеличения когезии и трения в порошке металлгидрида во время циклирования, что может приводит к увеличению гидравлического сопротивления металлгидридного слоя. Таким образом, для разработки подсистемы хранения водорода выбрана модульная конструкция металлгидридного реактора. Разделение конструкции картриджа на несколько независимых модулей позволяет уменьшить механическую нагрузку на стенки модулей, вызванную изменением объема металлгидридного порошка,

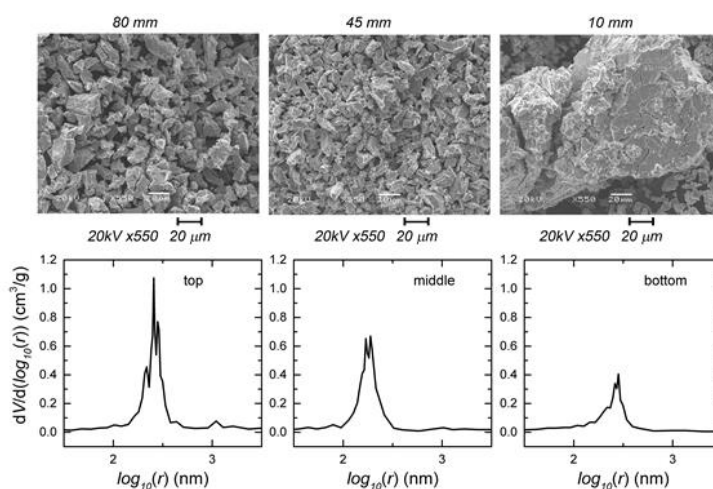


Рис.7. SEM-изображения и распределение размеров пор для трех образцов.

избежать его слеживания и облегчает обслуживание конструкции.

В модульный металлгидридный реактор «РХО-1» загружено 5 кг ИМС $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Ni}_5$ по 1.25 кг в каждый модуль. Сплав предварительно измельчен механическим путем до характерного размера 2-5 мм. После опрессовки и проверки герметичности металлгидридного реактора была проведена активация. Предварительно реактор с засыпанным металлгидридным порошком вакуумирован, охлажден до температуры 279 К, затем наполнен водородом при давлении 1.5 МПа. После достижения равновесия, реактор повторно вакуумирован при нагреве до 353 К. Проведено три цикла активации, максимальная емкость реактора составила 730 нл, что соответствует гравиметрической плотности 1.3 масс.% H_2 .

В четвертой главе приведены результаты разработки, изготовления и испытаний водородной энергоустановки на топливных элементах.

1. Исследование процессов тепломассобмена при зарядке МГ реактора

Для определения эффективности работы системы охлаждения зарядка металлгидридного реактора от электролизера осуществлялась в трех режимах. В первом режиме зарядка реактора проводилась с постоянным внешним охлаждением холодной водопроводной водой с начальной температурой 279 К. Второй режим зарядки производился без использования дополнительной системы охлаждения. Охлаждение реактора во время зарядки осуществлялась за счет тока теплоносителя по большому контуру системы и сброса тепловой энергии через радиатор охлаждения. Начальная температура реактора для второго режима составляла 292 К. Для третьего режима зарядки реактора использовалась система охлаждения с использованием элемента Пельтье (малый контур). Начальная температура реактора составляла 294 К. Зарядка реактора в экспериментах осуществлялась от электролизера при постоянном расходе водорода 1.67 норм.л/мин. Расход теплоносителя (холодной воды) в системах охлаждения составлял 0.4 м³/ч.

В режиме принудительного внешнего охлаждения водопроводной водой поглощение водорода протекает равномерно. После начальной флуктуации температура в МГ засыпке незначительно повышается в ходе процесса сорбции, что не приводит к ухудшению тепломассобмена в реакторе (Рис. 8.). За полный цикл зарядки объем поглощенного водорода составил 590 нл H_2 (1.05 масс.%) при входном давлении от электролизера 0.3 МПа, что соответствует максимальной обратимой емкости при данных температуре и давлении.

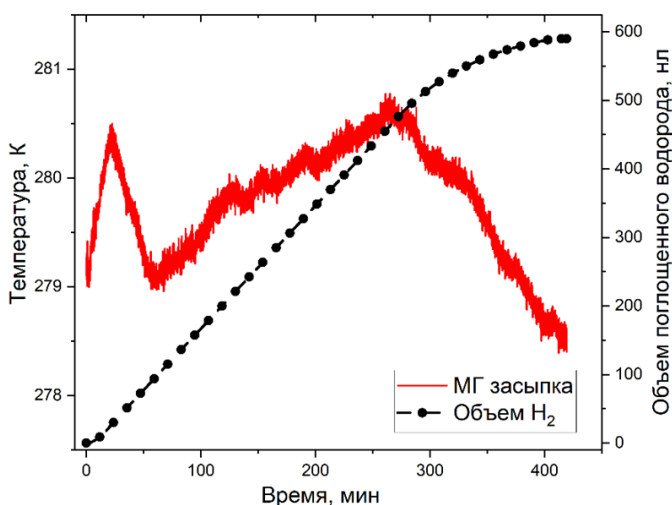


Рис.8. Зарядка МГ реактора с принудительным внешним охлаждением

Во втором режиме процесс сорбции без охлаждения останавливается уже на 95 мин эксперимента, что вызвано повышением температуры МГ засыпки в реакторе (Рис. 9.). Повышение равновесной температуры приводит к тому, что равновесное давление сорбции сравнивается и превышает входное давление водорода. При приближении давления подачи водорода к равновесному давлению абсорбции время зарядки стремительно увеличивается. Дальнейшее повышение входного давления водорода ограничено параметрами используемого электролизера и в результате наступает «кризис тепломассопереноса» и дальнейшая сорбция водорода невозможна. Общий объем поглощенного водорода составил всего 21 нл, тогда как в первом режиме МГ реактор поглотил 155 нл H_2 к 95 минуте работы.

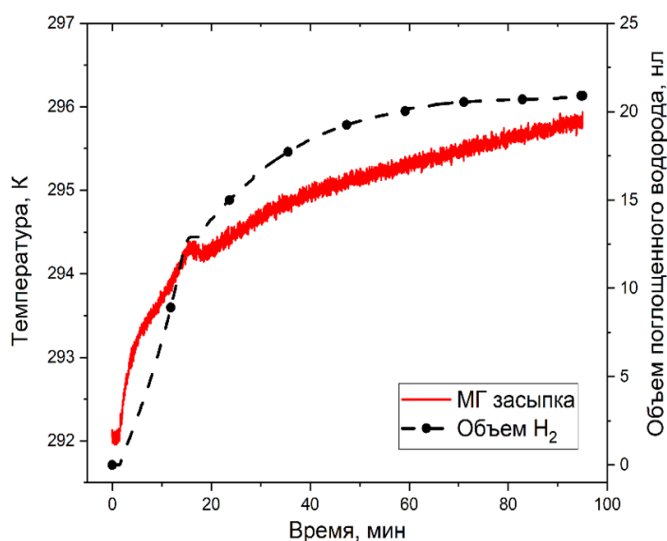


Рис.9. Зарядка МГ реактора без охлаждения

В третьем режиме была осуществлена циклическая подача водорода в МГ реактор для сглаживания температурных флуктуаций во время зарядки. После подачи порции водорода температура резко возрастала, в дальнейшем охлаждение элементом Пельтье позволило снизить равновесное давление сорбции водорода за счет понижения температуры засыпки реактора ниже 290 К (Рис.10.). Такое циклирование способствовало увеличению количества поглощенного водорода, однако в то же время кратно увеличило время работы. Несмотря на это, МГ реактор был заполнен примерно на 50% от рабочей емкости, 280 нл H_2 . Таким образом, использование охлаждения с помощью элемента Пельтье в значительной степени улучшило процесс сорбции водорода по сравнению с режимом без охлаждения, но полностью заменить принудительное внешнее охлаждение не способно.

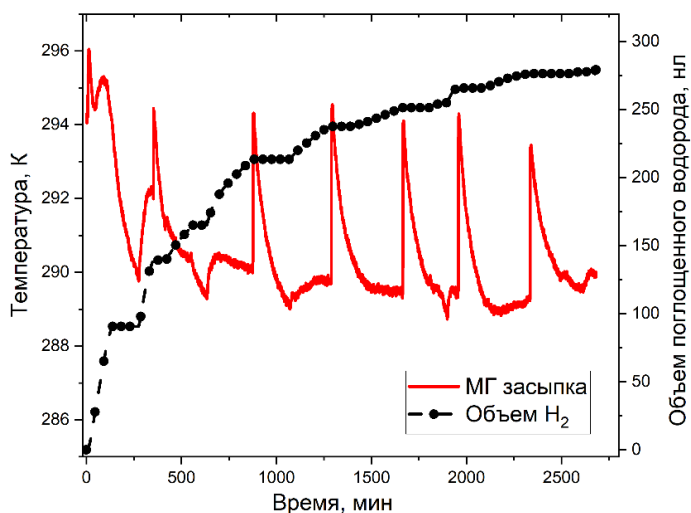


Рис. 10 Зарядка МГ реактора с охлаждением элементом Пельтье

Количественная оценка общего коэффициента теплопередачи через функцию Биота для реактора РХО-1, для которого слой МГ имеет толщину 20 мм, и $Bi \sim 20$, подтверждает, что термическое сопротивление внутри порошкового слоя примерно в 20 раз больше внешнего

конвективного сопротивления. Эффективная теплопроводность могла бы быть улучшена путём включения высокотеплопроводных добавок (например, расширенного графита, металлических пен) в порошковый слой МГ и интеграции внутренних рёбер или развитых поверхностей для интенсификации теплопередачи

Ключевым показателем эффективности металлгидридных (МГ) систем хранения водорода является объёмная плотность энергии, которая напрямую влияет на общие габариты и практическую применимость накопительного блока. Плотность энергии для модульного МГ-реактора была рассчитана для трёх измеренных режимов и максимальной ёмкости после активации (Таблица 2).

Таблица 2. Плотность энергии МГ-реактора в различных режимах зарядки.

Режим зарядки	Объем H_2 , нл	Время зарядки, мин	Запасенная энергия, кВт·ч	Массовая плотность, кВт·ч/кг	Объёмная плотность, кВт·ч/л
Идеальный	730	—	2.187	0.109	0.496
Внешнее охлаждение	590	~420	1.768	0.088	0.401
Охлаждение Пельтье	280	~310	0.839	0.042	0.190
Без охлаждения	21	~95	0.063	0.003	0.014

Принудительное водяное охлаждение достигает наибольшей запасённой энергии (1,768 кВт·ч) за приемлемое время (~ 420 мин), тогда как охлаждение Пельтье запасает лишь 0,839 кВт·ч за продолжительный период (~ 45 ч общего времени, при этом фактическая подача H_2 составляет лишь ~ 310 мин). Режим без охлаждения останавливается через 95 минут с пренебрежимо малым запасом энергии (0,063 кВт·ч).

2. Исследование процессов тепломассобмена при разрядке МГ реактора и питание батареи ТЭ

Для определения эффективности совместной работы зарядка металлгидридного реактора и топливного элемент проведена серия испытаний в различных режимах. Расход теплоносителя в системах охлаждения составлял $0.4 \text{ м}^3/\text{ч}$ во всех режимах. Начальная температура МГ реактора соответствовала температуре окружающей среды. В первом режиме разрядка реактора проводилась с постоянным внешним нагревом путем повышения температуры воды. Система проработала в течение 90 минут, из которых 50 минут батарея ТЭ обеспечивала зарядку АКБ и 40 минут работу на внешнюю нагрузку при мощности около 600 Вт (Рис.11).

Во втором режиме работы разрядка МГ реактора происходила за счет использования тепловой энергии, сбрасываемой через радиатор ТЭ (Рис.12). Радиатор во внутреннем контуре предусмотрен для сбора теплого воздуха из топливного элемента и с помощью насоса, нагретая вода поступает в металлгидридный реактор и поддерживает процесс десорбции.

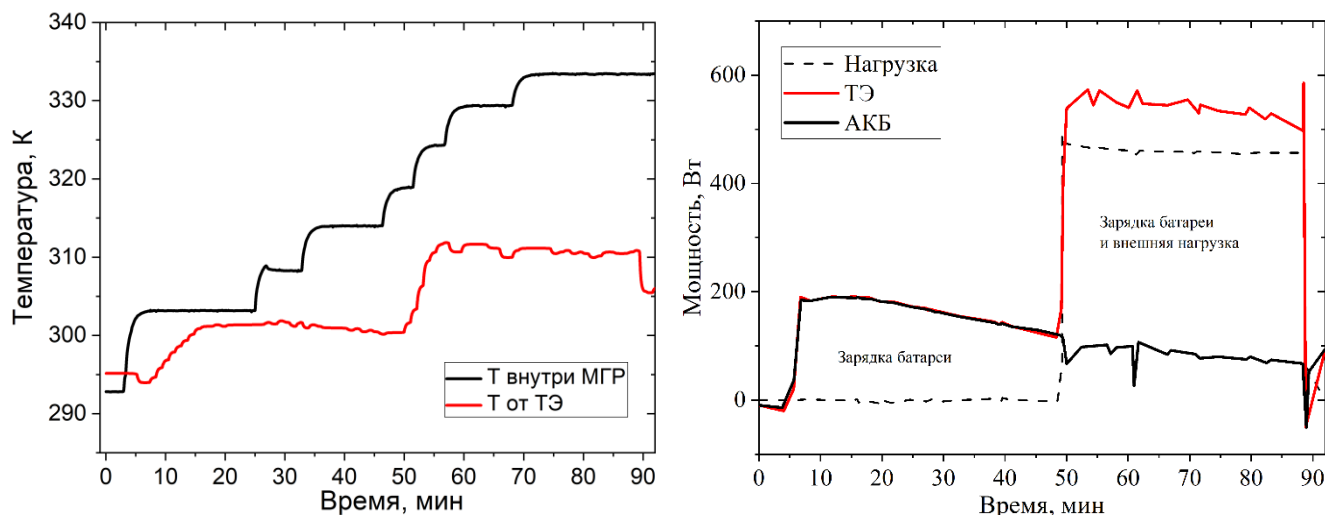


Рис. 11. Температурные режимы и характеристика работы ТЭ под нагрузкой при внешнем нагреве

Радиатор во внутреннем контуре предусмотрен в системе для нагрева воды посредством сбора теплого воздуха из топливного элемента. С помощью насоса нагретая вода поступает в металлгидридный реактор и поддерживает процесс десорбции. Как видно на Рис. 12, на начальном этапе работы энергоустановки давление и температура в МГ реакторе резко снижаются, а теплового потока от ТЭ недостаточно для поддержания стабильной работы МГ реактора. Флуктуация давления и снижение ниже 0.125 МПа приводит к постоянному отключению ТЭ. В свою очередь после повторных запусков ТЭ подзаряжает систему АКБ, не имея возможности работать на полезную нагрузку.

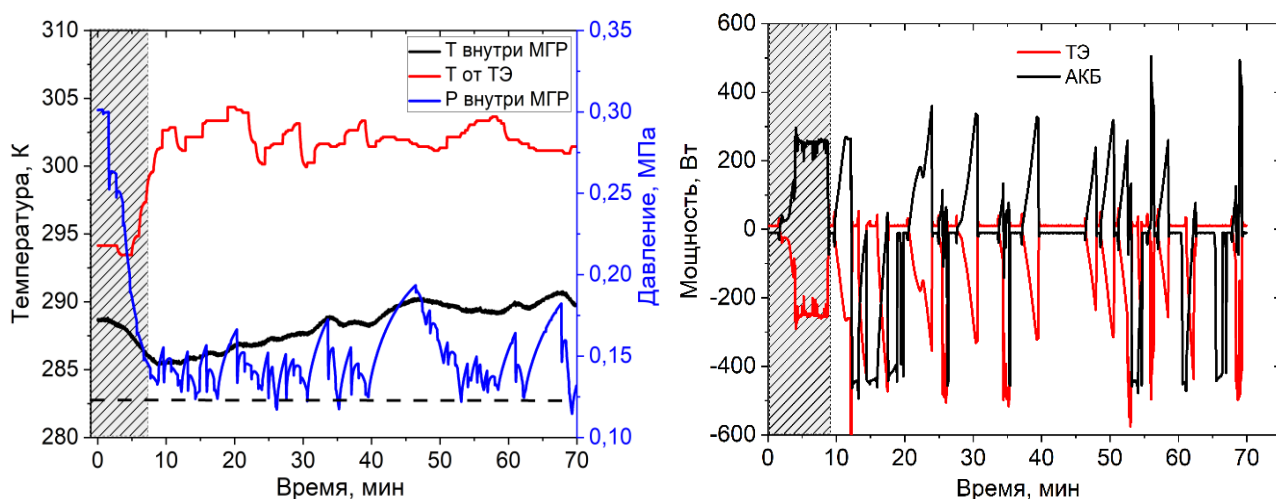


Рис. 12. Температурные режимы и характеристика работы ТЭ под нагрузкой при нагреве за счет тепла ТЭ

При включении во внутренний контур нагрева от элемента Пельтье температура МГ реактора после начального снижения быстро выходит на рабочую температуру, обеспечивая равновесное давление подачи водорода выше номинально требуемой для работы ТЭ (Рис. 13). В режиме работы под нагрузкой водородная энергоустановка

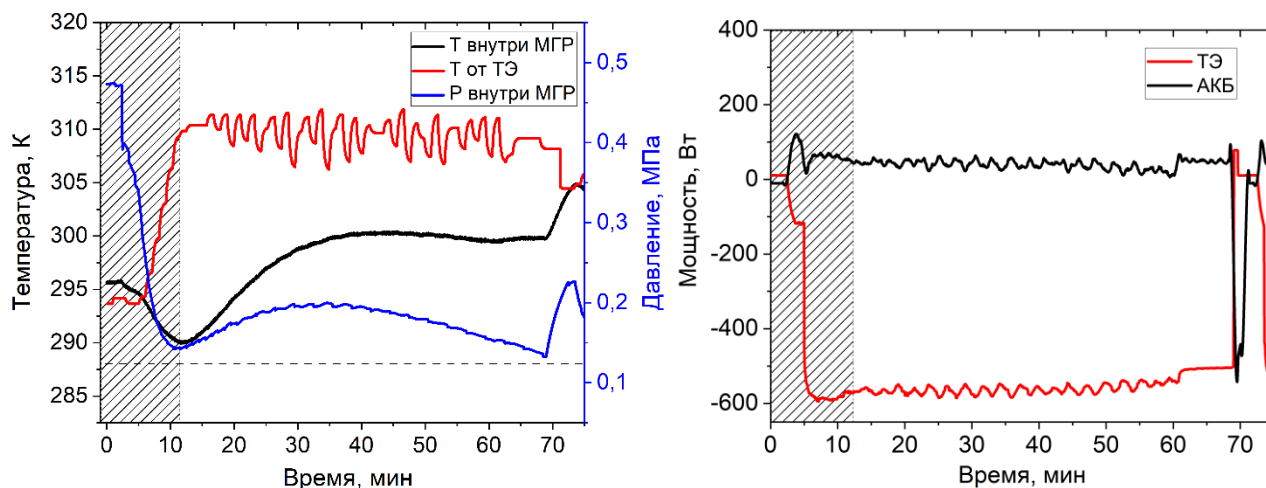


Рис. 13. Температурные режимы и характеристика работы ТЭ под нагрузкой при нагреве с элементом Пельтье

H2Smart провела около 70 минут, обеспечивая 600 Вт полезной мощности. Таким образом, использование элемента Пельтье стабилизировать процесс десорбции на требуемом уровне, обеспечив непрерывную работу водородной энергоустановки.

Для батареи ТЭ ReliOn E-1100 определен оптимальный диапазон нагрузок 600–700 Вт, в котором КПД по низшей теплоте сгорания (LHV) достигает 50.1 %, а удельный расход водорода минимален — 665 нл/кВт·ч. При нагрузке 600 Вт КПД интеграции «МГ-реактор — ТЭ» составил ~40 %, системный КПД в ступенчатом режиме — ~18 %, а при использовании полного объема 590 нл H_2 и оптимальном режиме оценивается в ~29 %. Показано, что нагрев от элемента Пельтье обеспечивает стабильную работу ТЭ (КПД цикла разрядки 42.6 %), но снижает системный КПД до 5 % из-за высокого собственного энергопотребления при зарядке, что делает его неконкурентоспособным для системной интеграции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Исследованы физико-химические и водородсорбционные свойства новых интерметаллических соединений типа AB_5 . Получены новые экспериментальные данные о влиянии частичного изоморфного замещения в ИМС типа $LaNi_5$ (замещение Ni на Al, Mn, Fe и La на Ce/мишметалл) на параметры элементарной ячейки ($a=b$ и c) кристаллической структуры образцов ИМС, равновесное давление абсорбции-десорбции водорода и обратимую емкость при температурах, близких к комнатным (283–333 K), рассчитаны термодинамические функции ΔH и ΔS для абсорбции-десорбции водорода. Установлено, что ИМС с частичным замещением $La_{0.9}Ce_{0.1}Ni_5$ обладает необходимыми равновесными давлениями и водородной емкостью для использования в системах длительного хранения водорода для сопряжения с электролизером и твердополимерным топливным элементом.

2. Для активированных порошков новых составов ИМС экспериментально определены характеристики проницаемости и пористости слоя с применением

уравнения Козени-Кармана для описания их гидравлического сопротивления. Значения проницаемости и пористости активированных порошков при свободной засыпке составляют $0.69 - 0.9 \text{ мкм}^2$ и $0.45 - 0.69$, соответственно.

3. Исследованы режимы работы металлгидридного реактора хранения водорода при зарядке от электролизера. Впервые экспериментально показано, что использование элемента Пельтье при зарядке позволяет существенно увеличить количество поглощённого водорода (до 280 нл против 21 нл без охлаждения), а при разрядке – стабилизировать давление подачи водорода и обеспечить непрерывную работу батареи топливных элементов. Однако коэффициент энергетической эффективности (COP) элемента Пельтье при этом не превышает 0,25.

4. Для интегрированной водородной энергоустановки с металлгидридным аккумулярованием определены системные энергетические характеристики металлгидридного реактора: при принудительном водяном охлаждении достигнуты удельные энергетические плотности $0,088 \text{ кВт} \cdot \text{ч/кг}$ и $0,401 \text{ кВт} \cdot \text{ч/л}$, что соответствует хранению 590 нл H_2 (1,05 масс.%). Рассчитанное число Био ($Bi \approx 20$) подтверждает доминирование внутреннего теплового сопротивления в гидридном слое, что обосновывает необходимость использования тонких засыпок (менее 10 мм) и повышения эффективной теплопроводности ($>2 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) для интенсификации теплообмена. Экспериментально подтверждена возможность ее использования для аккумулярования энергии и обеспечения бесперебойного питания с выдачей до 600 Вт полезной мощности.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

1. **Kazakov A.N.**, Borzenko V.I., Dunikov D.O., Romanov I.A., Blinov D.V. Efficient LaNi₅-Based Hydride-Forming Materials for Energy Storage Systems (2021) Nanobiotechnology Reports, 16 (2), pp. 188 – 194 DOI: 10.1134/S2635167621020087
2. **Kazakov A.N.**, Dunikov D.O., Romanov I.A., Eronin A.A., Allakhverdiev S.I. An evaluation of the metal hydride hydrogen extraction efficiency from biological gas streams (2024) International Journal of Hydrogen Energy, 110, pp. 317 – 323 DOI: 10.1016/j.ijhydene.2025.02.252
3. Dunikov D.O., Blinov D.V., Bozieva A.M., **Kazakov A.N.**, Krapivina A.A., Romanov I.A., Zadneprovskaya E.V., Allakhverdiev S.I. Permeability of a deformable metal hydride bed during hydrogen absorption (2024) International Journal of Hydrogen Energy, 51, pp. 375 – 387 DOI: 10.1016/j.ijhydene.2023.05.224
4. **Kazakov A.N.**, Romanov I.A., Bezdudny A.V., Eronin A.A., Blinov D.V. Low temperature AB₅ alloys for thermal energy storage systems (2024) International Journal of Hydrogen Energy, 58, pp. 627 – 632 DOI: 10.1016/j.ijhydene.2024.01.242
5. **Kazakov A.N.**, Blinov D.V., Bodikov V.Y., Mitrokhin S.V., Volodin A.A. Hydrogen storage and electrochemical properties of annealed low-Co AB₅ type intermetallic compounds (2021) International Journal of Hydrogen Energy, 46 (25), pp. 13622 – 13631 DOI: 10.1016/j.ijhydene.2020.12.071