

УДК 620.92

МОДЕЛЮВАННЯ СТАБІЛЬНОГО РЕЖИМУ РОБОТИ СИСТЕМИ ВОДНЕВОЇ ЕНЕРГЕТИКИ НА ОСНОВІ ПОРИСТОГО КРЕМНІЮ

А.І. Манілов, кандидат фізико-математичних наук, **О.П. Себало**, студентка ОКР.

Інститут високих технологій, Київський національний університет імені Тараса Шевченка

01033 Київ, вул. Володимирська, 64

Досліджено систему водневої енергетики, яка складається з джерела водню, що працює за рахунок реакції гідролізу пористого кремнію, та низькотемпературного паливного елемента. Отримано аналітичні залежності, які описують кінетику виділення водню при різних способах змішування реагентів. Розраховано режим подачі пористого кремнію у реакційну камеру, що дозволяє отримати стабільний режим генерації електричної енергії на виході досліджуваної системи. Бібл. 11, рис. 5.

Ключові слова: воднева енергетика, пористий кремній, джерело водню.

SIMULATION OF STABLE OPERATION MODE FOR HYDROGEN ENERGY SYSTEM BASED ON POROUS SILICON

A. Manilov, candidate of physical and mathematical sciences, **O. Sebalov**, MSc student.

Institute of High Technologies, Taras Shevchenko National University of Kyiv

01033, 64 Volodymyrska Street, Kyiv, Ukraine.

The hydrogen energy system is studied, which consists of a hydrogen source that works by the hydrolysis reaction of porous silicon and a low-temperature fuel cell. Analytical dependencies describing the kinetics of hydrogen production are obtained for various methods of mixing reagents. The method of supplying porous silicon to the reaction chamber is calculated, which makes possible to obtain a stable mode of generating electric energy at the output of the explored system. References 11, figures 5.

Keywords: hydrogen energy, porous silicon, hydrogen source.



A.I. Манілов
A. Manilov

Відомості про автора: науковий співробітник Інституту високих технологій Київського національного університету ім. Т. Шевченка.

Освіта: Київський національний університет ім. Т. Шевченка, спеціальність «Прикладна фізика».

Наукова діяльність: воднева енергетика, сонячна енергетика, хімічні сенсори.

Публікації: 42.

Патенти: 3.

ORCID: 0000-0003-2225-2754

Контакти: тел. +38 (044) 521-32-35

e-mail: anmanilov@univ.kiev.ua

Information about the author: research assistant in Institute of High Technologies of Taras Shevchenko National University of Kyiv.

Education: Taras Shevchenko National University of Kyiv, with a degree on applied physics.

Research area: hydrogen energy, solar energy, chemical sensors.

Publications: 42.

Patents: 3.

ORCID: 0000-0003-2225-2754

Contacts: phone +38 (044) 521-32-35

e-mail: anmanilov@univ.kiev.ua



О.П. Себало
O. Sebalo

Відомості про автора: студентка ОКР, магістр факультету радіофізики, електроніки та комп'ютерних систем Київського національного університету імені Тараса Шевченка.

Освіта: Київський національний університет ім. Т. Шевченка, спеціальність «Прикладна фізика».

Наукова діяльність: воднева енергетика.

Публікації: 1.

ORCID: 0000-0002-5585-2409

Information about the author: MSc student, Faculty of Radio Physics, Electronics and Computer Systems, Taras Shevchenko National University of Kyiv.

Education: Taras Shevchenko National University of Kyiv, applied physics.

Research area: hydrogen energy.

Publications: 1.

ORCID: 0000-0002-5585-2409

Вступ. Концепція водневої енергетики базується на застосуванні H_2 як проміжного енергоносія. Відповідно, досліджуються методи виробництва, збереження, транспортування водню і його перетворення у теплову або електричну енергію [1].

Система водневої енергетики зазвичай є поєднанням джерела H_2 та генератора енергії, що працює за рахунок окислення водню. Джерелом може бути накопичувач (балон зі стисненим або зрідженим газом, гідрид металу, адсорбційний накопичувач тощо) або продукт хімічної реакції (конверсії органічного палива, дисоціації води і т. п.). Енергія може вироблятися за рахунок прямого (у турбінах, двигунах) або каталітичного (у водневих плитах, системах обігріву) спалювання газу, а також електролітичного окислення у паливних елементах. Останній метод є найбільш перспективним для застосувань у водневому транспорті та побутових приладах [2].

Одним з класів джерел водню є системи, що працюють за рахунок реакції гідролізу. Для цього застосовуються неорганічні речовини, потенціал відновлення яких при певному рН менше, ніж системи H^+/H_2 . Під час взаємодії матеріалу з водою формується оксид (гідроксид) та молекулярний водень [3]. Поєднання такого джерела з паливним елементом дає змогу сформувати систему живлення автономної електричної системи, що працює на засадах водневої енергетики [4].

Перспективним матеріалом для гідролітичного джерела водню є пористий кремній (ПК) [5–7]. На відміну від таких конкурентів як алюміній

чи кристалічний Si, ПК містить водень у своєму хімічному складі. Під час взаємодії ПК з водою утворюється молекулярний H_2 . Це пояснюється дисоціацією води і руйнуванням зв'язків SiH_x на поверхні матеріалу. Питомий вихід водню під час реакції анодного ПК може в 1,5 рази перевищувати вихід при застосуванні порошку кристалічного кремнію. Крім того, реакція ПК інтенсивно проходить вже при кімнатній температурі і не потребує нагрівання чи перемішування [7–8].

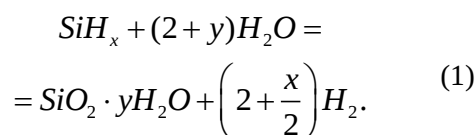
Прості системи, що працюють з джерелами водню на основі ПК, мають суттєвий недолік. Хімічна реакція проходить нелінійно, її швидкість зменшується зі зменшенням кількості реактиву. Відповідно, енергія у паливному елементі генерується нерівномірно. Вироблена у такий спосіб потужність не може безпосередньо використовуватися для живлення електронних пристроїв [9–10].

Отже, необхідно визначити режим роботи системи, який забезпечить стабільне живлення пристрою користувача на виході паливного елемента. Раніше було запропоновано вирішення проблеми шляхом застосування кіл електричної стабілізації [10]. Але це призводить до додаткових енергетичних втрат. Більш перспективним вбачається «хімічне» рішення, що застосовується у водневих системах на основі спалювання органічного палива (fuel processors) [11]. В цій статті будуть визначені параметри джерела водню на основі ПК, які дозволять забезпечити рівномірне виділення H_2 і, відповідно, стабільну

електричну потужність на виході паливного елементу.

Методи розрахунку. Розрахунок виконувався у два етапи. Спочатку було запропоновано рівняння кривої, що описує кінетику виділення H_2 при реакції фіксованої порції пористого кремнію (ПК) з водою. Це досягалось шляхом апроксимації експериментальних даних. Після цього моделювався процес подачі реагенту через різні проміжки часу. Попередньо отримане апроксимаційне рівняння дало змогу визначити формулу розрахунку швидкості виділення водню при порційній подачі порошку ПК.

Хімічна реакція води з ПК може бути представлена схемою:



Експериментальні криві кінетики виділення водню було отримано для порошоків ПК, виготовлених методом хімічного або анодного травлення кристалічного кремнію р-типу [6]. Виділення водню зі зразків ініціювалась розчином $H_2O:C_2H_5OH:NH_3$ (10%) у співвідношенні 5:1:1 за об'ємом. Оскільки мольна кількість аміаку була значно менша за мольну кількість кремнію, то він виступав каталізатором, а не реагентом. Етиловий спирт сприяв кращій змочуваності зразків.

Найкращі показники виділення H_2 продемонстрував ПК, виготовлений за анодною технологією. Тому за основу для подальшого розрахунку було взято отримані на ньому експериментальні дані. В той же час, закономірності виділення водню при реакції інших типів порошоків описуються аналогічними рівняннями, відрізняючись лише кількісними показниками. Тобто формули, виведені для анодного ПК, так само описують результати для інших зразків.

Експериментальні точки та результати апроксимації зображено на рис. 1. Функція, запропонована для опису кінетики виділення водню, має такий вигляд:

$$V(t) = \frac{t}{a + b \cdot t + c \cdot \sqrt{t}}, \quad (2)$$

де V – об'єм виділеного під час реакції водню, t – час, a, b, c – коефіцієнти рівняння, які залежать від типу порошку ПК.

Такий вигляд апроксимаційної кривої найбільш точно описує експериментальну залежність. Характерні для опису швидкості хімічних реакцій степеневі формули давали помітні відхилення поблизу нуля та при великих значеннях часу, тому не застосовувалися. Ці відхилення можна пояснити гетерогенністю реакції ПК з водою, в той час як класичні хімічні формули описують гомогенні реакції.

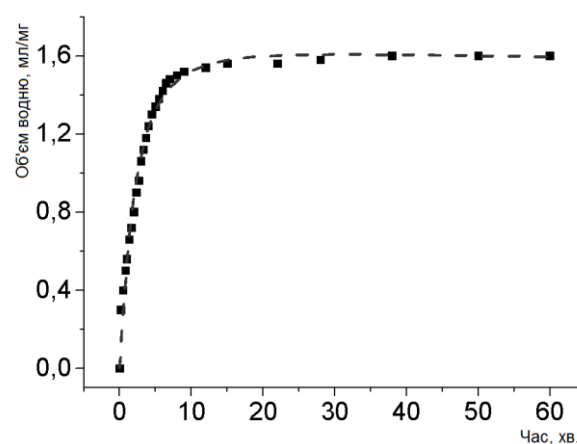


Рис. 1. Експериментальні значення кінетики виділення водню для анодного ПК (точки) і апроксимаційна крива (пунктирна лінія).

Fig. 1. Experimental values of hydrogen production kinetics for porous Si prepared by anodic etching (points) and approximation curve (dashed line).

Наступним кроком було визначення функції, яка описує кінетику виділення водню при подачі ПК у реакційну камеру з певним інтервалом.

Нехай порція ПК із фіксованою масою додається у водний розчин через однакові проміжки часу Δt . Реакція починається у системі відліку K (рис. 2). Виділення водню описується формулою (2). Момент подачі нової порції порошку можна вважати початковою точкою нової системи відліку K' . Тоді у системі координат K' ми отримаємо таку ж залежність $V(t)$ як і в системі K , але з початком відліку у точці $(\Delta t, V(\Delta t))$ відносно K -тої системи. Аналогічним способом вводимо систему координат K'' та наступні (див. рис. 2).

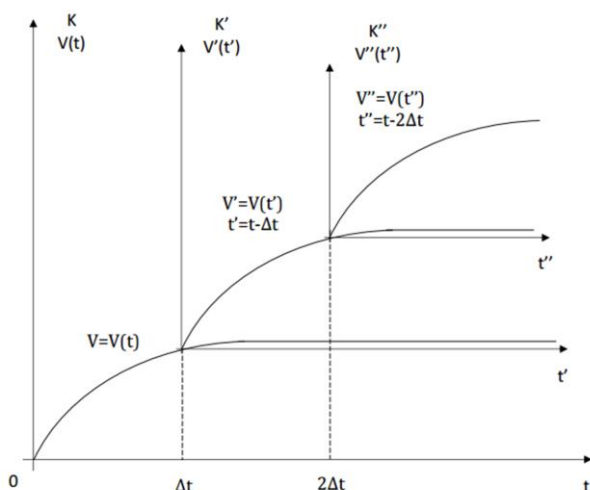


Рис. 2. Моделювання кінетики виділення водню при подачі ПК у реакційну камеру з інтервалом Δt .

Fig. 2. Simulation of hydrogen production kinetics, when porous Si is added into the reaction chamber at interval of Δt .

Розпишемо рівняння функції для проміжків:

$$V_0 = V(t) \quad t \in [0, \infty], \quad (3)$$

$$V_1 = V(t) + V(t - \Delta t) \quad t \in [\Delta t, \infty], \quad (4)$$

$$V_2 = V(t) + V(t - \Delta t) + V(t - 2\Delta t) \quad t \in [2\Delta t, \infty], \quad (5)$$

$$V_n = V(t) + V(t - \Delta t) + V(t - 2\Delta t) + \dots + V(t - n\Delta t) \quad t \in [n\Delta t, \infty]. \quad (6)$$

Тобто, загальну функцію, яка опише об'єм виділеного водню через проміжок часу t за умови k подач ПК, можна представити сумою:

$$V_k = \sum_{n=0}^k V(t - n\Delta t). \quad (7)$$

Для того, щоб всі проміжки починались з нуля, вираз було помножено на функцію Хевісайда:

$$V_k = \sum_{n=0}^k V(t - n\Delta t) \cdot \theta(t - n\Delta t). \quad (8)$$

Проте функція Хевісайда має розрив у точці $t = n\Delta t$, тому її було довизначено у цій точці, використавши розгалуження:

$$V_k = \sum_{n=0}^k \text{If}[t = n\Delta t], V(t - n\Delta t), \quad (9) \\ \text{else } V(t - n\Delta t) \cdot \theta(t - n\Delta t),$$

де V_k – об'єм виділеного водню через проміжок часу t , k – кількість подач пористого кремнію че-

рез проміжок Δt , $V(t - n\Delta t)$ – функція, визначена рівнянням (2).

Для того, щоб побудувати графік залежності швидкості виділення водню від часу при реакції ПК з водою, візьмемо похідну від функції (2):

$$\frac{dV}{dt} = \left(\frac{t}{a + bt + c\sqrt{t}} \right) = \\ = - \frac{\left(b + \frac{c}{2\sqrt{t}} \right) t}{\left(a + c\sqrt{t} + bt \right)^2} + \frac{1}{a + c\sqrt{t} + bt}. \quad (10)$$

Тоді миттєву швидкість виділення водню при порційній подачі ПК можна описати такою формулою:

$$\frac{dV_k}{dt} = \sum_{n=0}^k \frac{dV}{dt} (t - n\Delta t) \cdot \theta(t - n\Delta t). \quad (11)$$

Формули (9) і (11) дозволяють розрахувати параметри подачі порошку у реакційну камеру, що визначають сталу швидкість виділення водню.

Результати моделювання. Розрахунок було проведено для таких режимів подачі порошку ПК у реакційну камеру:

- подача фіксованої маси порошку через однакові інтервали часу;
- подача фіксованої маси порошку через різні інтервали часу;
- подача порошку через однакові інтервали часу з періодичною зміною маси порції.

Найкращі результати отримано для рівномірної подачі 1 мг порошку з інтервалом порядку 1 хв (рис. 3а), та при подачі цієї ж порції зі зростаючим кроком у часі (рис. 3б). Зазначені випадки відрізняються початковою інтенсивністю генерації водню, що є зменшеною при рівномірній та підвищеною при нерівномірній подачі порошку. Але кінетика виділення водню протягом значного періоду часу (60 хв) є лінійною. Збільшення маси порції ПК призводить до відповідного зростання об'єму виділеного H_2 , причому кінетика реакції залишається лінійною за умови, що кількість води значно перевищує кількість реагуючого кремнію, а також забезпечується перемішування реагентів. Тобто зазначені режими реакції якнайкраще відповідають умовам стабільного живлення водневої системи.

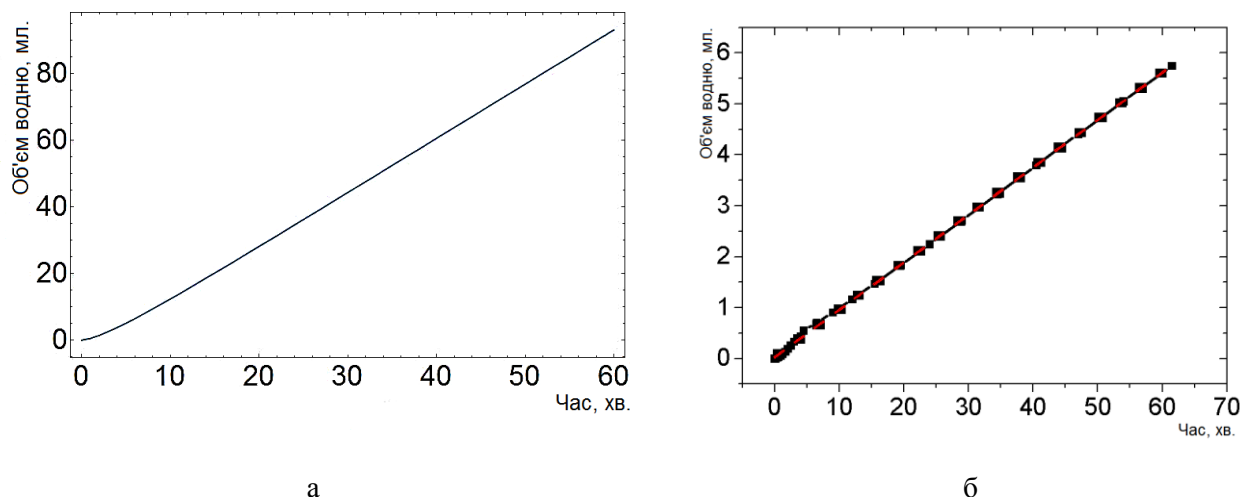


Рис. 3. Кінетика виділення водню при порційній подачі ПК: (а) 1 мг порошку з інтервалом 1 хв; (б) 1 мг порошку через експоненційно зростаючі проміжки часу.

Fig. 3. Kinetics of hydrogen release during the batch feed of porous Si: (a) 1 mg of powder at interval of 1 min; (b) 1 mg of powder through exponentially increasing intervals of time.

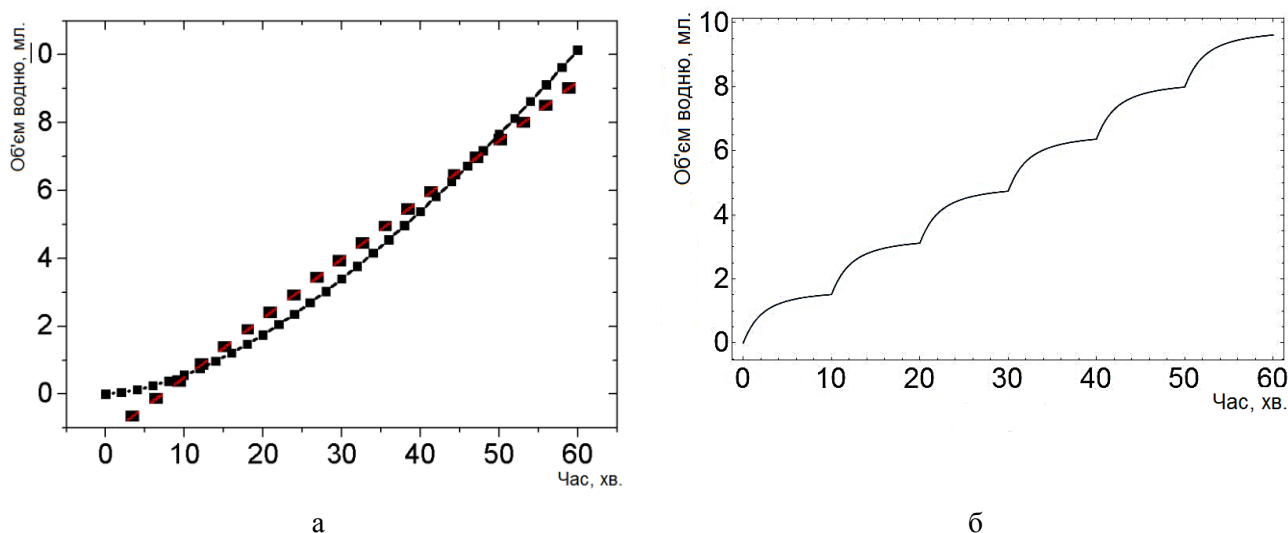


Рис. 4. Кінетика виділення водню при порційній подачі ПК: (а) з інтервалом 2 хв і чергуванням маси порошку у порції 1 мг / 0.5 мг; (б) 1 мг порошку з інтервалом 10 хв.

Fig. 4. Kinetics of hydrogen release during batch feed of porous Si: (a) at interval of 2 min and alternating mass of powder in a portion of 1 mg / 0.5 mg; (b) 1 mg of powder at interval of 10 min.

В той же час, кінетика виділення водню у випадку періодичної зміни маси порції порошку стає нелінійно зростаючою (рис. 4а). Додавання порошку з інтервалом більше 1 хв призводить до виникнення «сходинок» на кривій кінетики (рис. 4б). Тому останні режими подачі порошку не є оптимальними для застосування у водневих системах.

Розрахунок генерації електричної енергії було проведено для типової водневої системи, що складається з камери, де відбувається хімічна реакція ПК з водою, та паливного елемента з полімерним електролітом [10].

Потужність, яку забезпечуватиме така воднева система, можна розрахувати за формулою:

$$P = KКД \cdot v \cdot q, \quad (12)$$

де ККД – коефіцієнт корисної дії полімерного паливного елемента (має величину порядку 50%), v – швидкість виділення водню, q – питома теплота окислення H_2 (117 МДж / кг).

Швидкість рівномірного виділення H_2 , розрахована при подачі 1 мг ПК з інтервалом у 1 хв, становить 1,6 мл / хв. За таких умов, в описаній водневій системі буде генеруватися електрична потужність 0,144 Вт. Збільшення маси ПК у порції буде призводити до відповідного зростання

вихідної потужності. Рівномірність генерації енергії при цьому зберігається. Тобто, така система може застосовуватися для живлення малопотужних електронних пристроїв.

Висновки. Виділення водню за рахунок хімічної взаємодії пористого кремнію з водою стає рівномірним при порційному додаванні порошку ПК у реакційну камеру з інтервалом у 1 хв або зі зростаючим кроком у часі. Швидкість виділення H_2 досягає 1,6 мл /хв при застосуванні 1 мг анодного мезо-ПК у порції. Це забезпечує стабільний рівень потужності 0,144 Вт на виході низькотемпературного паливного елементу.

Швидкість виділення водню зростає зі збільшенням маси порції ПК. Кінетика реакції при цьому залишається лінійною за умови, що кількість води значно перевищує кількість реагуючого кремнію, а також забезпечується перемішування реагентів. За таких умов зберігається стабільний рівень потужності на виході паливного елементу. Це дає можливість застосування відповідної водневої системи для живлення малопотужних електронних пристроїв.

1. L.M. Gandía, G. Arzamendi, P.M. Diéguez, Renewable Hydrogen Technologies: Production, Purification, Storage, Applications and Safety. – Elsevier, 2013. – 472 p.
2. A. Godula-Jopek, W. Jehle, J. Wellnitz, Hydrogen Storage Technologies: New Materials, Transport, and Infrastructure. – Wiley-VCH Verlag & Co: Weinheim, Germany, 2012. – 264 p.
3. U. Eberle, M. Felderhoff, F. Schuth, Chemical and Physical Solutions For Hydrogen Storage // Angew. Chem. Int. Ed. – 2009. – Vol. 48. – P. 6608–6630.
4. Kirubakaran A., Jain Sh., Nema R.K., A Review On Fuel Cell Technologies and Power Electronic Interface // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2009. – Vol. 13, N 9. – P. 2430–2440.
5. Lysenko V., Bidault F., Alekseev S., Zaitsev V., Barbier D., Turpin Ch., Geobaldo F., Rivolo P., Garrone E. Study Of Porous Silicon Nanostructures As Hydrogen Reservoirs // The Journal Of Physical Chemistry B. – 2005. – Vol. 109. – P. 19711–19718.
6. A.I. Manilov, S.V. Litvinenko, S.A. Alekseev, G.V. Kuznetsov, V.A. Skryshevsky, Use Of Powders and Composites Based On Porous and Crystalline Silicon In The Hydrogen Power Industry // Ukrainian Journal of Physics. – 2010. – Vol. 55, N 8. – P. 929–936.
7. А.И. Манилов. Перспективы применения кремниевого сырья в водородной энергетике // Возобновляемая энергетика. – 2014. – Т. 3. – С. 18–24.

8. Auner N. Silicon As An Intermediary Between Renewable Energy and Hydrogen // Deutsche Bank Research. – 2004. – 11. – P. 1–12.

9. A.I. Manilov, Problems Of Application Of Porous Silicon To Chemical and Photocatalytic Productions Of Hydrogen // Ukrainian Journal of Physics. – 2016. – V. 61, N 3. – p. 233–239.

10. A.I. Manilov, The Principles Of Power Stabilization For Hydrogen Energy Systems Based On Interaction Of Nanopowders With Water // Proceedings of the XII International Conference «Electronics and Applied Physics». – 2016. – p. 124.

11. Qi A., Peppley B., Karan K. Integrated Fuel Processors For Fuel Cell Application: A review // Fuel Processing Technology. – 2007. – Vol. 88. – P. 3–22.

МОДЕЛИРОВАНИЕ СТАБИЛЬНОГО РЕЖИМА РАБОТЫ СИСТЕМЫ ВОДОРОДНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ НА ОСНОВЕ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ

А.И. Манилов, О.П. Себало.

Институт высоких технологий, Киевский национальный университет им. Т. Шевченко
01033 г. Киев, ул. Владимирская, 64.

Исследована система водородной энергетики, которая состоит из источника водорода, работающего за счет реакции гидролиза пористого кремния, и низкотемпературного топливного элемента. Получены аналитические зависимости, описывающие кинетику выделения водорода при различных способах смешивания реагентов. Рассчитан режим подачи пористого кремния в реакционную камеру, позволяющий получить стабильный режим генерации электрической энергии на выходе исследуемой системы. Библ. 11, рис. 5.

Ключевые слова: водородная энергетика, пористый кремний, источник водорода.

REFERENCES

1. Gandía L.M., Arzamendi G., Diéguez P.M. Renewable Hydrogen Technologies: Production, Purification, Storage, Applications and Safety. – Elsevier, 2013. – 472 p.
2. Godula-Jopek A., Jehle W., Wellnitz J. Hydrogen Storage Technologies: New Materials, Transport, and Infrastructure. – Wiley-VCH Verlag & Co: Weinheim, Germany, 2012. – 264 p.
3. Eberle U., Felderhoff M., Schuth F. Chemical and Physical Solutions for Hydrogen Storage // Angewandte Chemie International Edition. – 2009. – Vol. 48. – P. 6608–6630.
4. Kirubakaran A., Jain Sh., Nema R.K. A review on fuel cell technologies and power electronic interface // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2009. – Vol. 13, N 9. – P. 2430–2440.
5. Lysenko V., Bidault F., Alekseev S., Zaitsev V., Barbier D., Turpin Ch., Geobaldo F., Rivolo P., Garrone E. Study of Porous Silicon Nanostructures as Hydrogen Reservoirs // The Journal of Physical Chemistry B. – 2005. – Vol. 109. – P. 19711–19718.
6. Manilov A.I., Litvinenko S.V., Alekseev S.A., Kuznetsov G.V., Skryshevsky V.A. Use of powders and composites

based on porous and crystalline silicon in the hydrogen power industry // *Ukrainian Journal of Physics*. – 2010. – Vol. 55, N 8. – P. 929–936.

7. Manilov A.I. Silicon raw material application prospects in hydrogen energy // *Vidnovluvana energetika*. – 2014. – Vol. 3. – P. 18–24.

8. Auner N. Silicon as an intermediary between renewable energy and hydrogen // *Deutsche Bank Research*. – 2004. – 11. – P. 1–12.

9. Manilov A.I. Problems of application of porous silicon to chemical and photocatalytic productions of hydrogen // *Ukrainian Journal of Physics*. – 2016. – V. 61, N 3. – P. 233–239.

10. Manilov A.I. The principles of power stabilization for hydrogen energy systems based on interaction of nanopowders with water // *Proceedings of the XII International Conference «Electronics and Applied Physics»*. – 2016. – P. 124.

11. Qi A., Peppley B., Karan K. Integrated fuel processors for fuel cell application: A review // *Fuel Processing Technology*. – 2007. – Vol. 88. – P. 3–22.

SYNOPSIS

A lot of methods of sustainable hydrogen production are based on water dissociation specified with photo, thermal or chemical influence. The produced hydrogen can be used for generation of electrical energy with help of fuel cell. Similar system was created on the basis of porous silicon (PS). The surface of PS is fully hydrogenated. During the interaction of PS with water, molecular H_2 is produced. It is explained with water dissociation and destruction of SiH_x bonds on PS surface. Kinetics of the chemical reaction is nonlinear. The corresponding energy generation in the fuel cell is also irregular. The produced power cannot be directly used for supply of electronic devices.

In this article the method is proposed that will provide stable hydrogen production in the described system.

First, the formula was derived that described the chemical reaction kinetics of PS fixed mass portion with water. It was based on fit of the previously obtained experimental curves of hydrogen release kinetics for PS powders in $H_2O:C_2H_5OH:NH_3$ (10%) solution. Ethanol supported better wettability of the powders. Ammonia was used as catalyst.

The next step was to define the function that described the kinetics of hydrogen release when feeding PS to the reaction chamber at a certain time interval. The calculation was made for the following modes of feeding the powder into the reaction chamber:

- feeding a fixed mass of the powder through the same time intervals;
- feeding a fixed mass of the powder at different time intervals;
- feeding the powder through the same time intervals with a periodic change in the mass of the portion.

The batch feed of PS powder into the reaction chamber makes possible to receive linear kinetics of the hydrogen production, when the time interval is about 1 min or it is growing in time. Connection of the reaction chamber to polymer electrolyte fuel cell will ensure the stable mode of power generation. The produced power reaches 0.15 W for 1 mg in the one portion of PS. Periodic change in the mass of the portion as well as long time intervals result in nonlinear behavior of the kinetics.

The rate of hydrogen production grows with an increase in mass of the portion. The kinetics of the reaction remains linear, providing the amount of water significantly exceeds the amount of reacting silicon and the reagents are well mixed. Under these conditions, a stable level of power at the output of the fuel cell is maintained. It makes possible to use the described hydrogen system for supplying low-power electronic devices.

Статья надійшла до редакції 28.03.2018

Остаточна версія 11.06.18