**1. Введение**

**1.1. Краткий обзор энергетической обстановки**

Энергетические запросы человечества неуклонно растут. Вместе с этим увеличивается степень загрязнения окружающей среды и скорость истощения не возобновляемых, дешевых природных ресурсов.

В 2012 году на мировой рынок было поставлено примерно энергии. Если взять для сравнения аналогичный показатель за 1973 год, равный , то получается что поставки энергии выросли более чем в два раза за чуть менее полувека в связи с растущими энергетическими запросами человечества. Более того, на 2012 год доля энергии добываемой из каустобиолитов (горючих полезных ископаемых органического происхождения – нефть, каменный уголь, природный газ и т.д. – далее по тексту просто «полезные ископаемые») остается очень высокой – около 81% [1]. Налицо растущая необходимость, как в поиске новых источников энергии и энергоносителей, так и в активной разработке и повсеместном внедрении технологий, мер и средств, призванных снизить энергопотребление.

С высокой долей вероятности увеличение выбросов углекислого газа на временном промежутке с 1970 по 2010 на 78% связана с использованием полезных ископаемых в энергетике. По имеющимся данным, на 2010 год 65% выбросов парниковых газов, образованных в результате антропогенной деятельности, приходится на сжигание полезных ископаемых и промышленную деятельность, сопутствующую их добыче и использованию [2].

На 2012 год поставляемая нефть являлась основным источником энергии. На ее долю приходился 31.4% от общего количества поставленной на рынок энергии. И хотя эта цифра демонстрирует довольно стабильный тренд на снижение относительной зависимости от нефти в сфере энергетики – аналогичная доля в 1973 году составляла 46.1%, т.е. за 40 лет снижение составило чуть меньше 15% – возможно темпы уменьшения зависимости человечества от нефти являются недостаточными [1]. Особенно это становится явным, если учесть, что в некоторых отраслях зависимость от нефти гораздо больше вышеупомянутых цифр. Например, в транспортной сфере это значение достигает рекордных 95%. По оптимистичным прогнозам пик нефтедобычи произойдёт между 2020 и 2030 годом (пессимистичные прогнозы утверждают, что пик уже минул) [3]. В связи с вышесказанным поиск замены нефтепродуктов в транспортной отрасли становится все более и более насущным, т.к. эта сфера ощутит снижение объемов нефтедобычи наиболее остро.

Подводя итог всему вышесказанному, современный мир нуждается в чистом, безопасном, возобновляемом переносчике энергии.

**1.2. Водородная энергетика**

Таким решением потенциально может стать водород. Идея использовать водород в качестве основного энергоносителя рассматривается достаточно давно и за ней закрепился достаточно устойчивый термин – водородная энергетика [4]. В это понятие также включают все сопутствующие изменения в экономике, производстве и инфраструктуре, если водород займет главенствующую позицию в энергетике.

Водородной энергетике присущи следующие достоинства [5]:

* Водород экологически чистый энергоноситель. При его использовании в атмосфере Земли, достаточно насыщенной кислородом, побочным продуктом сгорания водорода является вода. Таким образом, потенциально, возможно его эксплуатация с нулевым уровнем выброса вредоносных испарений и последующим повторным применением.
* Водород – это наиболее распространённый элемент во вселенной. Примерно 88.6% всех атомов во вселенной являются атомами водорода.
* Водород имеет хороший показатель энергетической плотности по массе. Один килограмм водорода содержит в себе приблизительно 118.8 МДж энергии.

К наиболее характерным проблемам водородной энергетики обычно причисляют следующие пункты:

* При применении водорода не образуются вредных испарений. Но на настоящий момент процессы, связанные с получением чистого водорода для последующей эксплуатации, чаще всего подразумевают под собой использование полезных ископаемых, использование которых, как обсуждалось выше, является крайне нежелательным для окружающей среды.
* На Земле водород практически отсутствует в своей чистой форме, из-за чего его неизбежно приходится выделять из других форм. Это приводит к тому, что цены на чистый водород удерживаются на достаточно высоком уровне, чтобы конечно мешает ему заменить традиционные энергоносители. Наиболее обильно водород представлен на Земле в форме воды, из-за чего большинство методов получения чистого водорода пытается извлечь его именно из воды.
* Водород плохо сжимаем по объему, из-за чего встает вопрос его хранения.

В таблице 1 представлены физические свойства водорода, характеризующие его как энергоноситель, в сравнении с природным газом и бензином.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | Водород | Метан | Бензин |
| Молекулярный вес (г/моль) | 2.016 | 16.04 | ~110 |
| Массовая плотность () при давлении – 0.101 МПа, температуре – 0 K | 0.09 | 0.72 | 720 |
| Массовая плотность () жидкого H2 при 20 К | 70.9 | - | - |
| Точка кипения (K) | 20.2 | 11.6 | 310 |
| Верхняя удельная теплота сгорания (МДж/кг)  (на выходе вода) | 142.0 | 55.5 | 47.3 |
| Нижняя удельная теплота сгорания (МДж/кг)  (на выходе пар) | 120.0 | 50.0 | 44.0 |
| Концентрационный предел распространения пламени (в объёмных %) | 4.0-75.0 | 5.3-15.0 | 1.0-7.6 |
| Предел детонирующей способности  (в объемных %) | 18.3-59.0 | 6.3-13.5 | 1.1-3.3 |
| Скорость диффузии в воздухе (м/с) | 2.0 | 0.51 | 0.17 |
| Энергия воспламенения (мДж) | 0.02 | 0.29 | 0.24 |
| Скорость пламени в воздухе (см/с) | 265-325 | 37-45 | 37-43 |
| Токсичность | Нет | Нет | Да |

Таб. 1. Физические свойства Водорода, Метана и Бензина [6]

Водород, в сравнение с двумя другими энергоносителями, также более склонен к утечкам. В свою очередь, как видно из таблицы 1, сочетание низкой энергии воспламенения и высокой скорости распространения пламени приводит к трудностям безопасного хранения водорода.

Для того чтобы активно применятся, например, в транспортной сфере, система хранения водорода должен удовлетворять нескольким критериям. Она должна быть достаточно дешевой, легкой в эксплуатации, не занимающей много пространства, относительно легкой, способной к многоразовому использованию, безопасной. Также запаса водорода должно хватать, чтобы было возможно совершать поездки на расстояния, сравнимые с теми, которые могут преодолевать сегодняшние транспортные средства.

**1.3. Хранение водорода**

На сегодняшний день можно выделить несколько предлагаемых способов хранения водорода:

1. В газообразной форме при очень высоких давлениях.
2. Установки способные поддерживать экстремально низкие температуры (ниже 20 K), для того чтобы удерживать водород в жидком состоянии.
3. Использование различных материалов, способных абсорбировать и удерживать водород.

В первых двух случаях, системы хранения получаются весьма громоздкими. В первом варианте из-за того что приходится обеспечивать высокое давление и вводить дополнительные меры предосторожности, чтобы исключить произвольное воспламенение водорода. Во втором случае, потому что охладительная установка занимает достаточно много места. Более того, до 40% энергии, содержащейся в водороде, может быть потеряно в результате процесса сжижения водорода [7].

Известно множество материалов, которые могли бы растворять и хранить в себе водород. В большинстве из них основной проблемой, то что эти материалы образуют очень сильную связь с водородом, из-за чего требуются дополнительные затраты на извлечения водорода из них. Наиболее известным и простым из материалов, поглощающих водород, является палладий. Однако использование систем хранения, использующих в своей основе гидрид палладия, в промышленном масштабе абсолютно неоправданно с финансовой точки зрения – палладий слишком дорог. В довесок к этому, палладий имеет плотность сравнимую со свинцом, что делает накопительные элементы, основанные на палладии, неоправданно тяжелыми.

Тем не менее, исследование системы гидрида палладия представляет особый интерес, потому что, благодаря ряду своих свойств, это наглядная модель, позволяющая легко изучать процессы абсорбции и хранения водорода в металлах. Ее можно изучать с помощью дифракционных методов и моделировать на достаточно ограниченных компьютерных мощностях.

**1.4. Постановка задачи**

Данная работа концентрируется на изучение динамики водорода в палладии. Особое значение уделялось нахождению парных радиальных функций распределения (ПРФР) атомов водорода в зависимости от различной концентрации водорода в палладии. ПРФР позволяют оценить плотность упаковки водорода в палладии, а также выявить характерные расстояния в водороде – среднее и минимальное расстояние. В качестве основного метода изучения используется теория функционала плотности (англ. density functional theory – далее просто DFT). На ее основе вычисляются значения электронной плотности, из которых впоследствии, в приближение Борна — Оппенгеймера, получаются значения сил действующие на атомы с помощью метода первопринципной (ab initio) молекулярной динамики. Также проводилось изучение изменения параметра решетки гидрида палладия в зависимости от концентрации водорода. Эти результаты сравнивались с имеющимися экспериментальными данными, чтобы проверить какие параметры DFT оправданно использовать (в первую очередь это определяло выбор обменно-корреляционного потенциала).

**2. Основные свойства гидрида палладия**

Палладий является своеобразной губкой для водорода. Гидрид палладия существует в двух основных фазах. – фаза характеризуется постоянной решеткой близкой к постоянной решетки чистого палладия. При комнатной температуре соотношение между водорода к палладию близко к 0.03. При концентрации водорода в палладии выше этой происходит образование – фазы и вплоть до концентраций выше 0.6 обе фазы сосуществуют вместе.

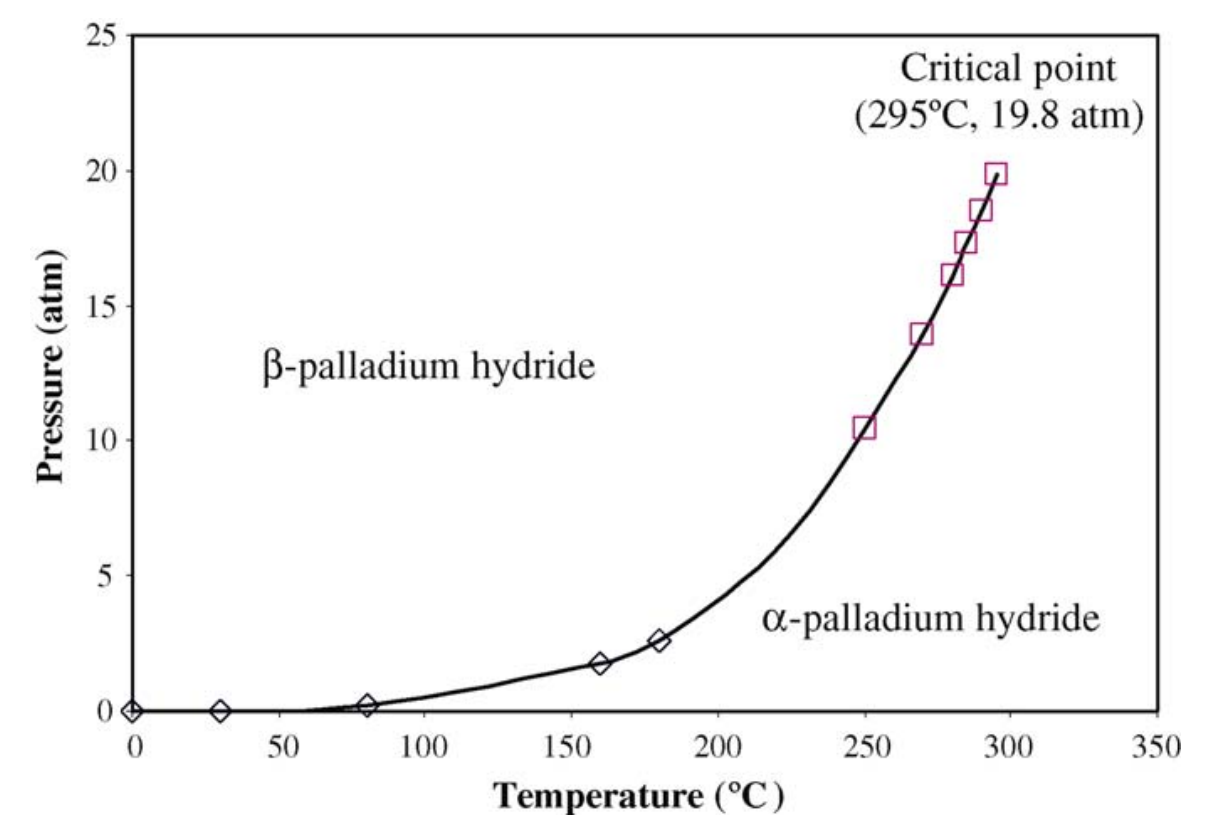


Рис.1. Фазовая диаграмма для системы H:Pd [8]

Выше критической точки (на рис. 1 этому соответствует температура равная 295 и давление 19.8 атм.) гистериз исчезает. При этом подразумевается, что остается только одна фаза.

Интересной особенностью является то, что при растворении водорода в палладии он не меняет свою структурную организацию. Атомы палладия в гидриде палладия образуют гранецентрированную решетку (рис.2), также как и чистый палладий.

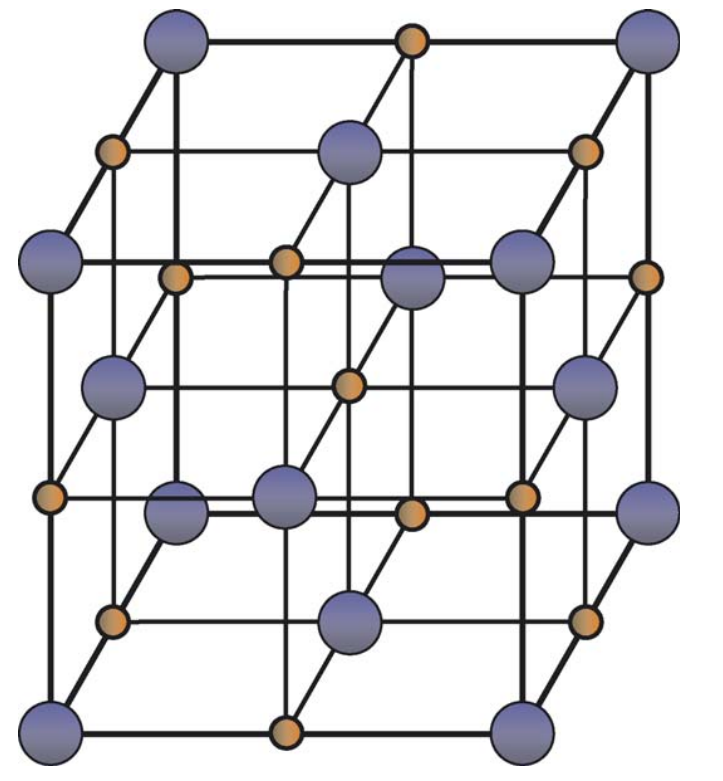


Рис. 2. Решетка гидрида палладия при концентрации 1:1 [8].

В первую очередь атомы водорода занимают октаэдрические пазы в системе гидрида палладия. В дальнейшем начинают заниматься тетраэдрические пазы. Это является весьма необычным, т.к. в большинстве остальных гидридов все наоборот – вначале заполняются тетраэдрические пазы, а затем октаэдрические. На рис.1 все октаэдрические пазы уже заняты атомами водорода.

**Библиографический список**

1. The International Energy Agency (IEA). "2014 Key World Energy Statistics". 2014. p. 6

2. The Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC). "Climate Change 2014 Synthesis Report. Observed Changes and their Causes". p. 46

3. Miller, R. G.; Sorrell, S. R. (2 December 2013). "The future of oil supply". *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **372** (2006): 20130179–20130179. doi:10.1098/rsta.2013.0179.

4. Ogden J. "Prospects for building a hydrogen energy infrastructure". Annu Rev Energy Environ 1999;24:227–79.

5. Manoj Pudukudy, Zahira Yaakob. "Renewable hydrogen economy in Asia–Opportunities and challenges: An overview". Elsevier 2014.

6. Keith Gordon McLennan. "Structural Studies of the Palladium-Hydrogen System". School of Science Griffith University. August 2005.

7. George W. Crabtree, Mildred S. Dresselhaus, and Michelle V.Buchanan. "The Hydrogen Economy". Physics Today. December 2004. p. 41.

8. Linda L. Jewell, Burtron H. Davis. "Review of absorption and adsorption in the hydrogen-palladium system". Applied Catalysis A: General 310 (2006) 1-15. p.6.