



ЦІЛЬОВА КОМПЛЕКСНА ПРОГРАМА НАУКОВИХ ДОСЛІДЖЕНЬ НАН УКРАЇНИ

*Розроблення водень акумулюючих і
водень генеруючих матеріалів на основі гідриду
магнію та оптимізація роботи систем
постачання водню для паливних комірок*

**Синтез дослідних зразків нанокompозитів на основі гідриду
магнію та дослідження їх властивостей**

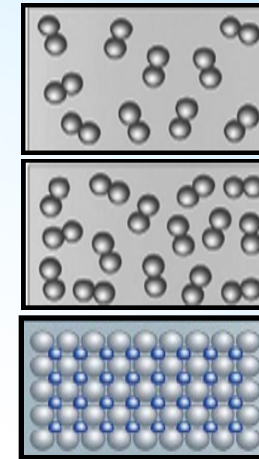
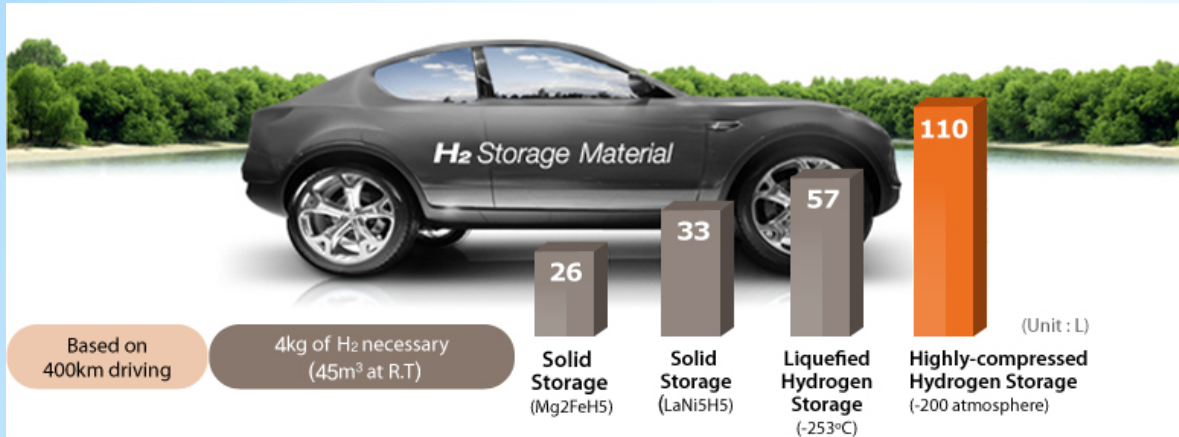
**проект № 12-20
другий етап**

Науковий керівник: проф., д.х.н. Завалій Ігор Юліянович
Виконавці : н.с., к.х.н. Березовець В.В., с.н.с., к.х.н. Вербовицький Ю.В.
Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України

Грудень 2020



ВОДЕНЬ ЯК ЕКОЛОГІЧНО ЧИСТЕ ПАЛИВО



Стиснений водень
(балони 150-600 атм)

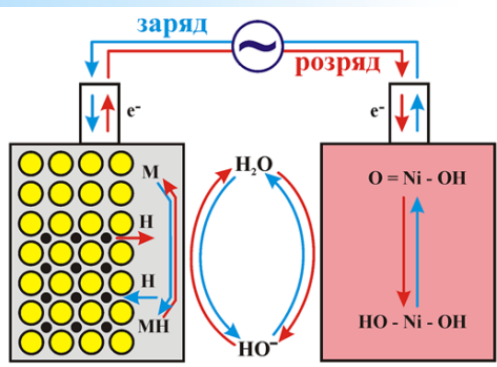
40 г/л

Рідкий водень
(криогенні резервуари)

70.8 г/л

МЕТАЛОГІДРИДИ
150 г/л

НІКЕЛЬ-МЕТАЛОГІДРИДНІ ДЖЕРЕЛА СТРУМУ

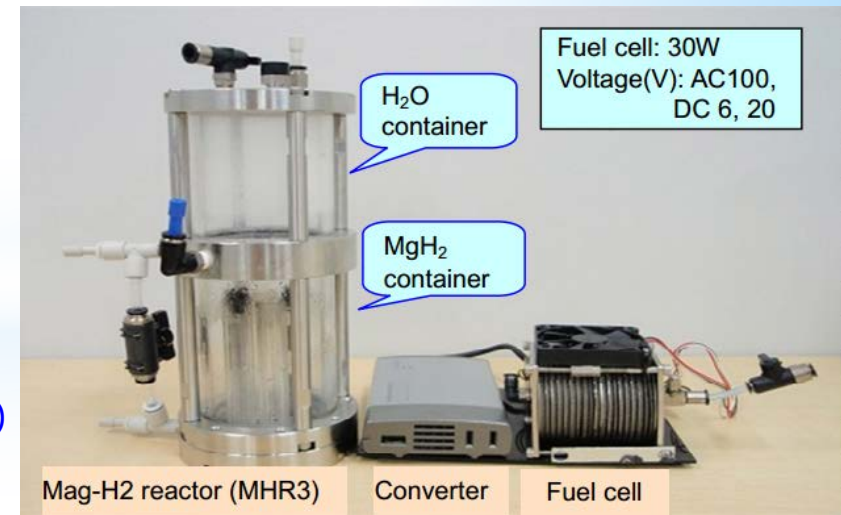


Негативний електрод: $M + H_2O + e^- \leftrightarrow MH + OH^-$ ($E_0=0.49$ V)

Позитивний електрод: $Ni(OH)_2 + OH^- \leftrightarrow NiOOH + H_2O + e^-$ ($E_0=0.83$ V)

Сумарна реакція: $Ni(OH)_2 + M \leftrightarrow NiOOH + MH$ ($E=1.32$ V)

ВОДЕНЬГЕНЕРУЮЧІ СИСТЕМИ ДЛЯ ЖИВЛЕННЯ ПК



Вихідні матеріали: порошок Mg, каталітичні добавки (порошки металів, оксиди, ІМС), водень

Вихідні матеріали:
Mg (99.8 %; ~0.5 mm);
Інтерметалічні сполуки;
Комерційні порошки нанододатків.

Приготування композитів:
реактивний помел у млині
"Fritsch-6 Pulverisette"
Камера - гартована сталь
Швидк. 500 rpm; $P_{H_2} \leq 50$ bar.
Співвідношення мелючих тіл
BPR = 60:1

Фазовий аналіз:
Порошкова рентгенографія
XRD (Cu-K α), FULLPROF software.

Воденьсорбційні властивості :
Установка типу Сівертса.

Термодесорбційна спектроскопія (ТДС):
лінійний нагрів у динамічному вакуумі (0,5-5 °C/хв.)
до температури 350-400 °C



Газове гідрування

Помел в атмосфері водню



Компактування



Рентгенофазовий аналіз

МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕННЯ ГЕНЕРУВАННЯ ВОДНЮ ТА ПРИСТРОЇ ДЛЯ ЖИВЛЕННЯ ПК

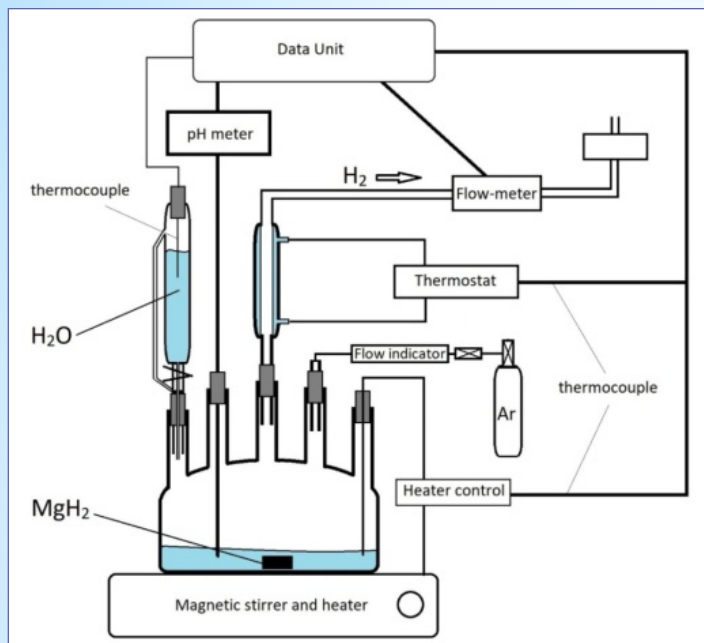
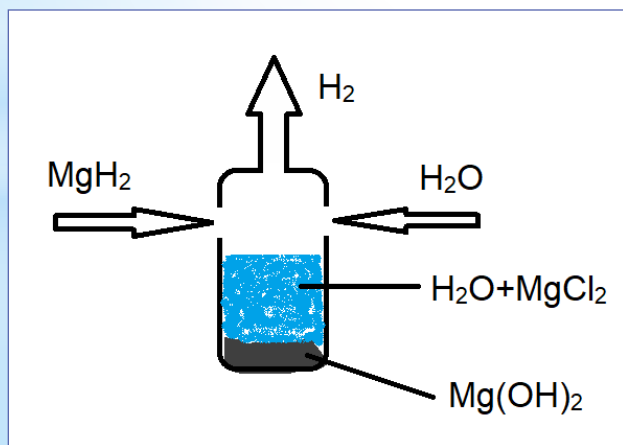
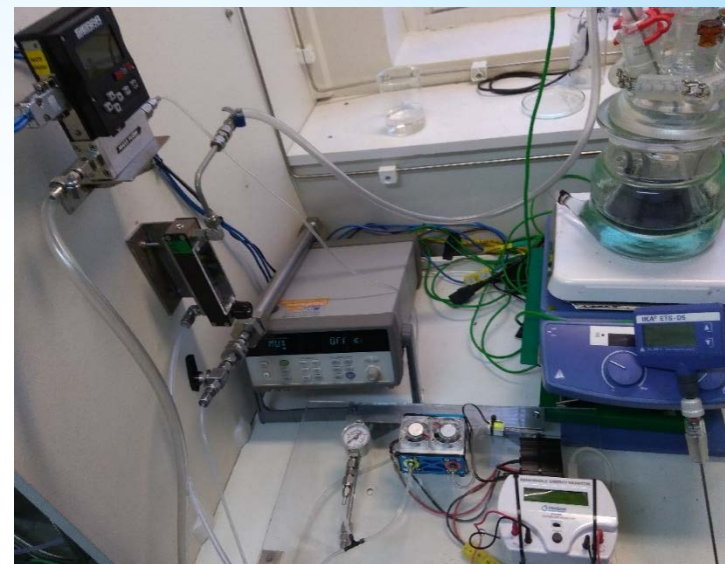


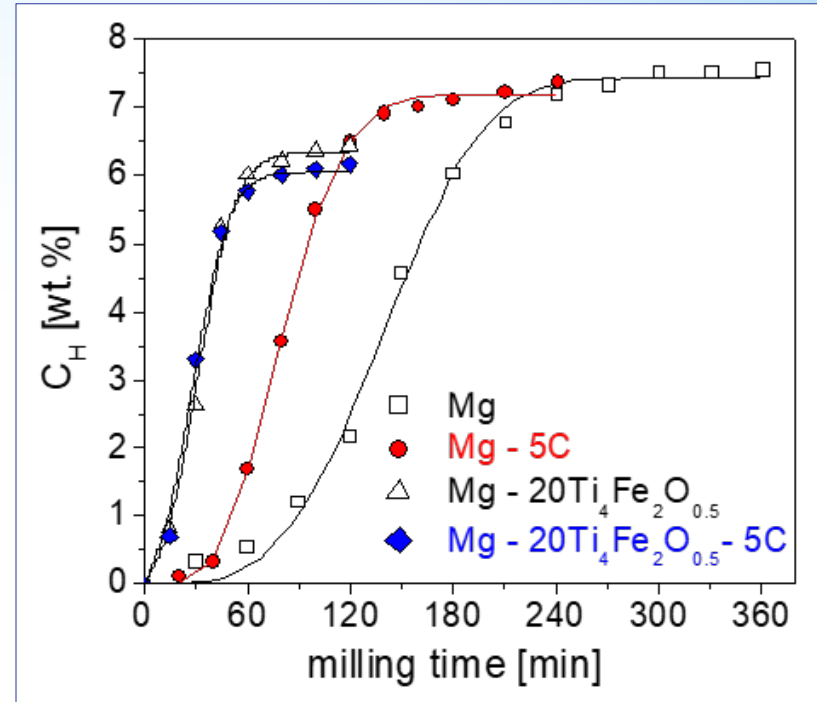
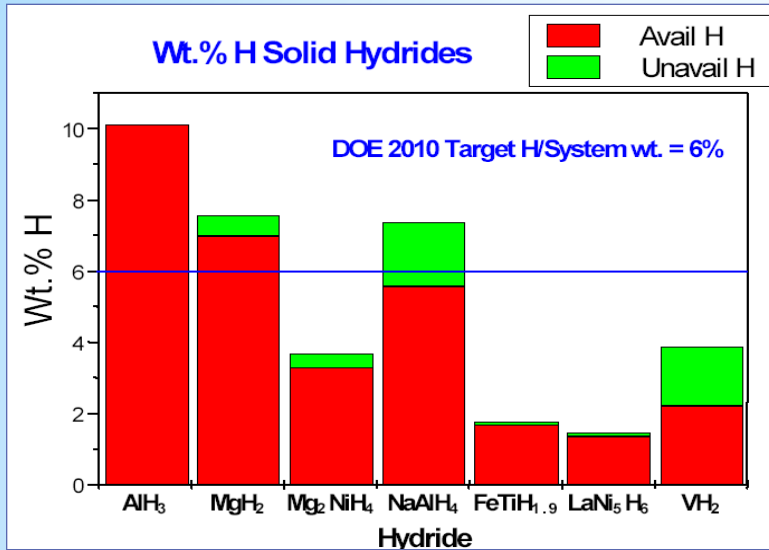
Схема установки для дослідження гідролітичних реакцій



Паливна комірка
H-30 PEM Fuel Cell - 30W



Потокомір
Sierra Smartrak-100L

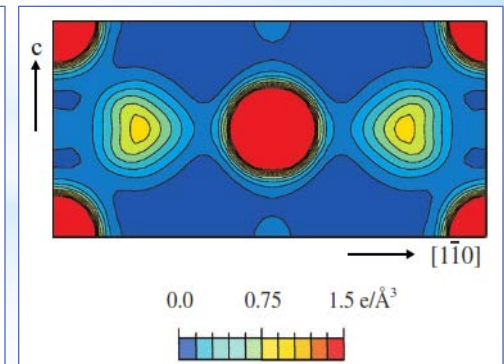
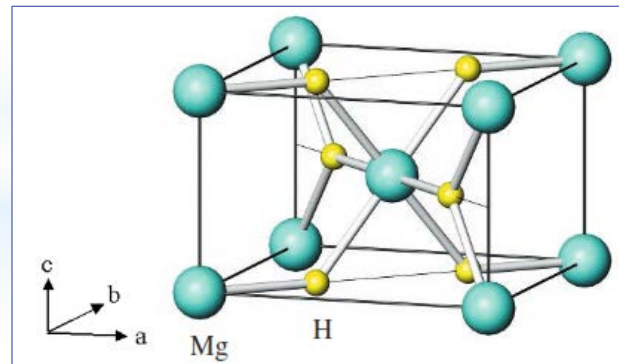


ПЕРЕВАГИ:

високи вміст водню (7.6 ваг.%)
зворотність поглинання-виділення
дешевий, екологічно безпечний

НЕДОЛІКИ:

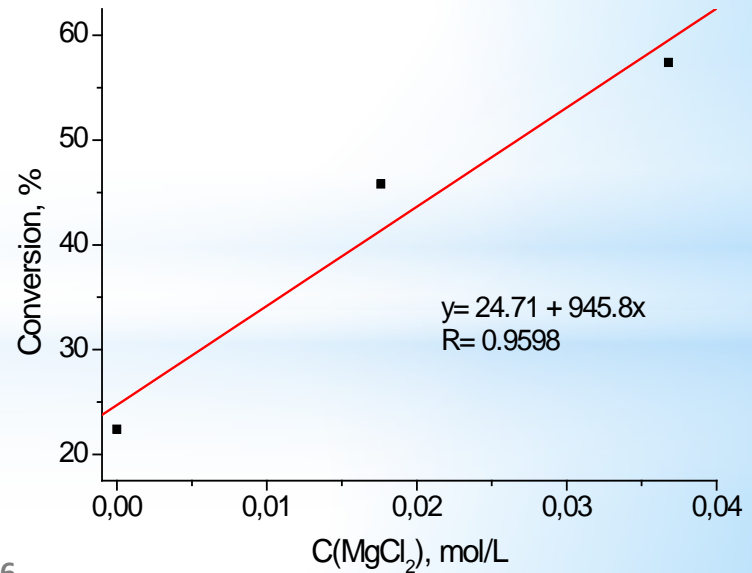
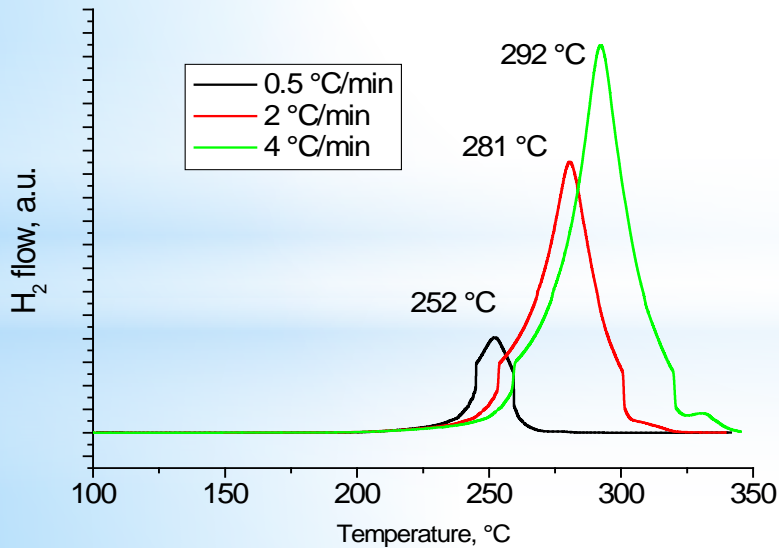
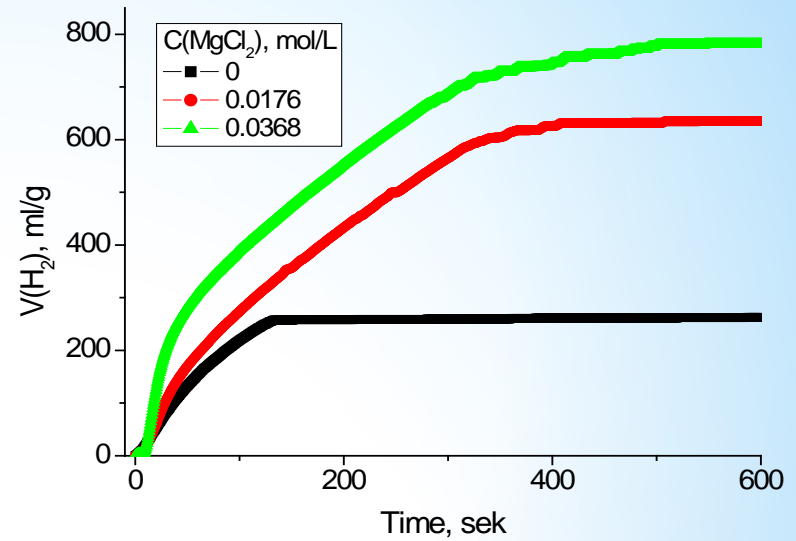
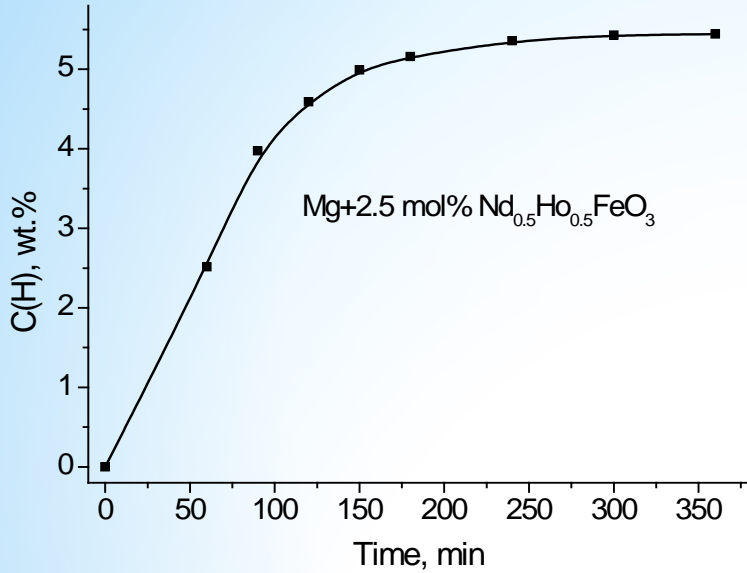
висока температура сорбції-десорбції
низька циклічна стійкість
складність активації



Berezovets V.V., Denys R.V., Zavaliy I. Yu. Effect of Ti-based nanosized additives on the hydrogen storage properties of MgH₂. Int. J. Hydrogen Energy, 2020, in print.



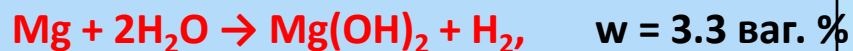
Нові композитні матеріали на основі MgH_2 з додатками нанопорошків змішаного оксиду РЗМ-Fe



Гідроліз магнію та його гідриду



- Низька ціна
- Широка промислова база
- Нетоксичність
- Поширеність
- Чистота отриманого водню



Усунення недоліків Mg:

- здрібнення (порошки МПФ, АМД);
- підвищення температури;
- гідроліз у розчинах солей (KCl);
- використання каталізаторів;
- легування.

Усунення недоліків MgH₂:

- здрібнення/наноструктурування;
- підвищення температури;
- механохімічна обробка із додатками – солями (< 10% NaCl, MgCl₂, NH₄Cl);
- гідроліз у розчинах солей (< 30% KCl, NaCl, MgCl₂, NH₄Cl, (NH₄)₂SO₄ тощо);

- гідроліз у розчинах неорганічних (HCl) та органічних (лимонна) кислот.



- використання сумішей (синергетичне виділення водню у комбінації із RH₃/RMg₃).

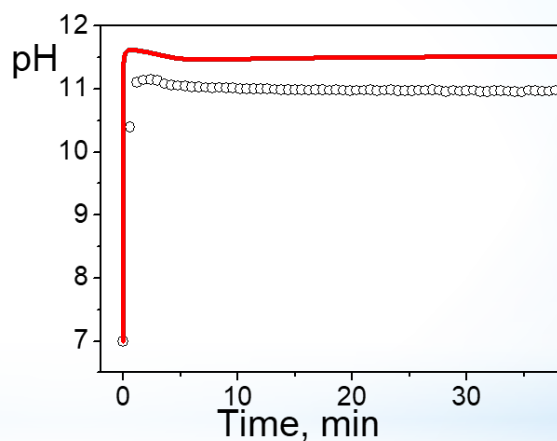
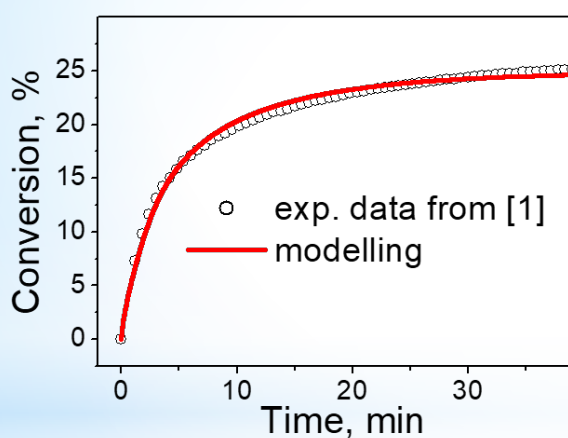
Yu. Verbovitskyy, V. Berezovets, A. Kytsya, I. Zavaliy, V. Yartys. Hydrogen generation by hydrolysis of MgH₂. Materials Science – Vol. 56, No. 1, July, 2020 (Ukrainian Original Vol. 56, No. 1, January–February, 2020).



Кінетична модель реакції гідролізу



$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_B \cdot C_B} \quad (5) \quad [\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{\sqrt{K_B \cdot C_B}} \quad (6)$$

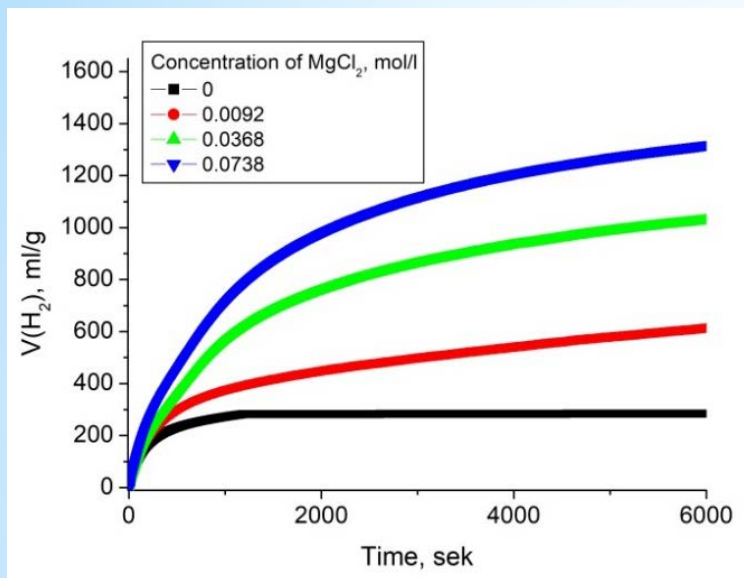


$$[\text{MgH}_2]_0 = 0.256 \text{ моль/л}; k = 1 \cdot 10^{22} \text{ л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}; k_{s1} = 400 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}; \\ k_{s2} = 0.2 \text{ с}^{-1}; k_t = 1.5 \cdot 10^7; n = 5$$

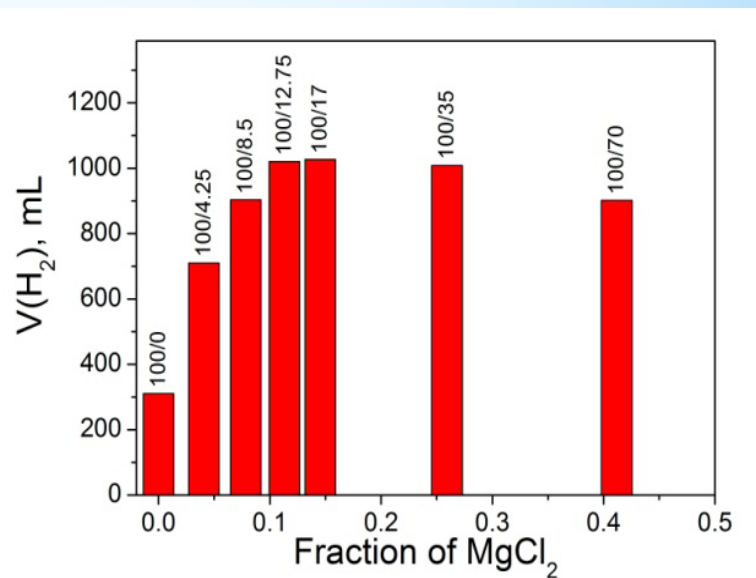
Berezovets V.V., Kytsya A.R., Zavaliy I.Yu., Yartys V.A. Kinetics and mechanism of the hydrolysis of MgH_2 . *Int. J. Hydrogen Energy*, 2020, submitted.



ГІДРОЛІЗНЕ ГЕНЕРУВАННЯ ВОДНЮ З ГІДРИДУ МАГНІЮ



Об'єм виділеного водню з синтезованих композитів на основі гідриду магнію.



Залежність питомого об'єму генерованого H₂ з суміші "MgH₂+MgCl₂" від частки MgCl₂.

Підготовлено огляд про стан розробки одного з найбільш перспективних класів матеріалів на основі гідриду магнію для виділення водню шляхом реакцій гідролізу, а також показано переваги систем генератор водню–паливна комірка у порівнянні з іншими портативними джерелами енергії.

Hydrogen generation by hydrolysis of MgH₂. Yu. V. Verbovytskyy, V. V. Berezovets, A. R. Kytsya, I. Yu. Zavaliy, V. A. Yartys. Materials Science. Vol. 56, No. 1, July, 2020, pp.1-14.



ВИСНОВКИ

- Створено експериментальну базу для досліджень гідролізного генерування водню з гідриду магнію (борогідриду натрію тощо). Синтезовано та досліджено новий композит MgH_2 – нано- $P_3M_xFeO_3$ як матеріал для акумулювання та генерування водню.

- Показано, що одним з найбільш ефективних матеріалів для гідролізного генерування водню є композити на основі MgH_2 з каталітичним додатком $MgCl_2$. Встановлено оптимальні концентрації хлориду магнію (12-15 ваг.%), який показав найкращі характеристики в реакціях гідролізу гідриду магнію. Кількість виділеного водню за кімнатної температури для гідриду магнію перевищує значення 1000 мл/г.

СПИСОК ОСНОВНИХ ПУБЛІКАЦІЙ ПО ТЕМІ:

1. І. Ю. Завалій, В. В. Березовець, І. В. Ощиповський. Нанокompозити Mg-TiN Та Mg-ZrN як ефективні матеріали для акумулювання та генерування водню // Фізико-хімічна механіка матеріалів. - 2020; № 3; С.93-102.
2. Yu. Verbovytskyy, V. Berezovets, A. Kytsya, I. Zavaliy, V. Yartys. Hydrogen generation by hydrolysis of MgH_2 // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2020; – №1; С. 9-20.
3. Zavaliy I.Yu., Berezovets V.V., Denys R.V. *et al.* Hydrogen sorption/desorption properties of nanostructured Mg-based composites // 1st Intern. research and practice conf. «Nanoobjects & Nanostructuring» (N&N–2020), September 20–23, – 2020, Lviv, Ukraine. – P. 15.
4. В. Березовець, Ю. Вербовицький, Д. Корабльов, Ю. Солонін, І.Завалій, В.Яртись. Гідриди на основі Mg як джерело водню для автономних енергетичних пристроїв // Матеріали ХХ міжнародної науково-практичної конференції “Відновлювана енергетика та енерго-ефективність у ХХІ столітті”, 15-16 травня 2019 р., Київ, Україна. С.198-201.
5. Berezovets V.V., Verbovytskyy Yu.V., Zavaliy I.Yu., Yartys V.A. Mg-based materials for application in hydrogen supply systems. 6th International conference «HighMathTech–2019», 28–30 October, 2019, Kyiv, Ukraine, – P.143.
6. Березовець В.В., Вербовицький Ю.В., Завалій І.Ю. Синтез нанокompозитів на основі гідриду магнію та дослідження їх властивостей // Наукова звітна сесія по цільовій програмі НАН України «Розвиток наукових засад отримання, зберігання та використання водню в системах автономного енергозабезпечення», 11 грудня 2019, Київ, Україна. – С.22.
7. V.V. Berezovets, I.Yu. Zavaliy, O.B. Pavlovska, L.O. Vasylechko, Yu.V. Kosarchyn. Composites of magnesium hydride with catalytic nanoadditives // Intern. research and practice conference «Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2019)» August 27-30, – 2019, Lviv, Ukraine. –P.208.



Фізико-механічний інститут
ім. Г.В. Карпенка
НАН України

Дякуємо за увагу

Thank you for attention