



## ЦІЛЬОВА КОМПЛЕКСНА ПРОГРАМА НАУКОВИХ ДОСЛІДЖЕНЬ НАН УКРАЇНИ

*Розвиток наукових засад отримання,  
зберігання та використання водню в системах  
автономного енергозабезпечення*

### ВИКОРИСТАННЯ НАКОПИЧУВАЧІВ ВОДНЮ У МОТОТРАНСПОРТІ

№ 9 - 20

**другий етап**

Науковий керівник: Зав.від., с.н.с., к.х.н. Щур Д.В.

Виконавці : н.с., к.х.н. Н.А. Гаврилюк, с.н.с., к.х.н. Ан. Д. Золотаренко.,  
с.н.с., к.х.н. Ол. Д. Золотаренко

Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України



# НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ ІНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА



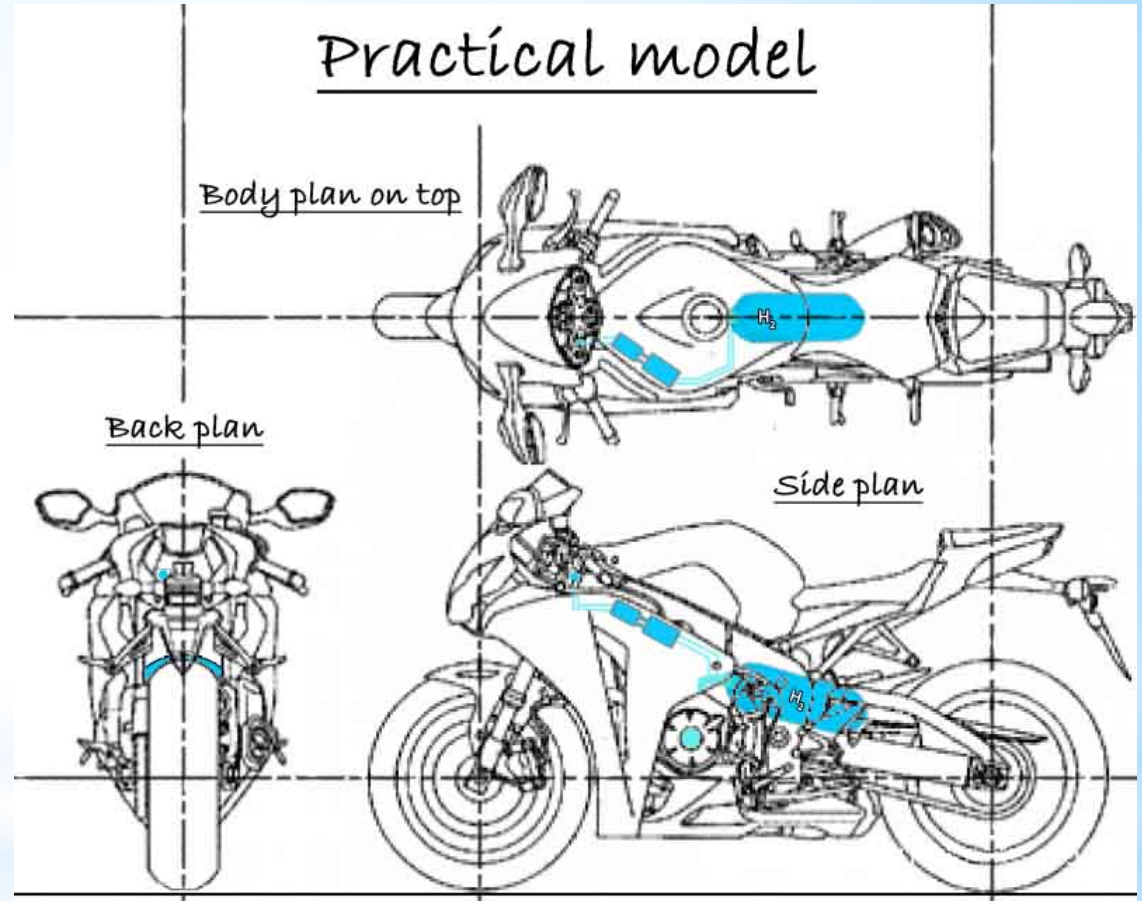
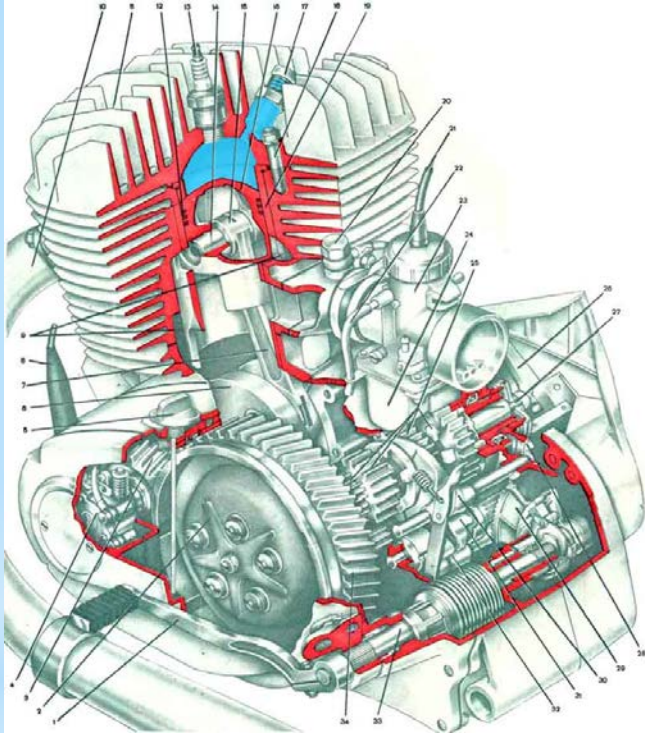
**Відділ 67. Водневого матеріалознавства та хімії  
вуглецевих наноструктур**

Проводили розробку конструкції системи подачі водню у двигун.

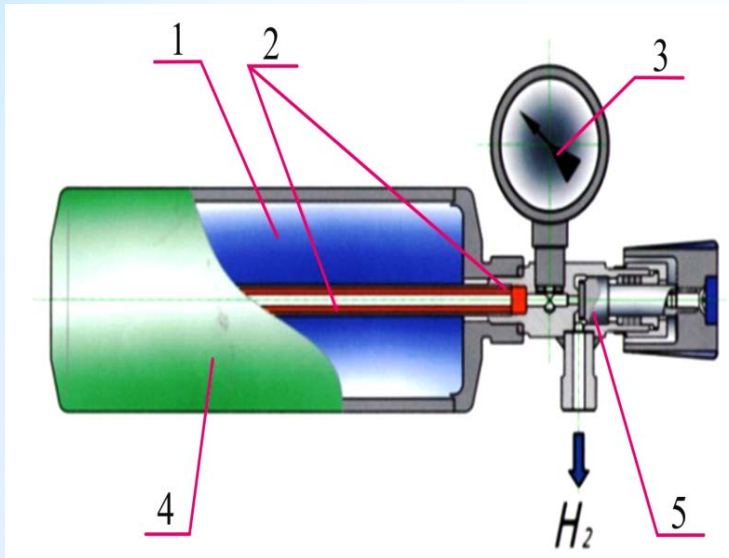


Мотоцикл ІЖ-49, що має двотактний двигун 350 см<sup>3</sup>

# Проводили моделювання конструкцій системи подачі водню у двигун.



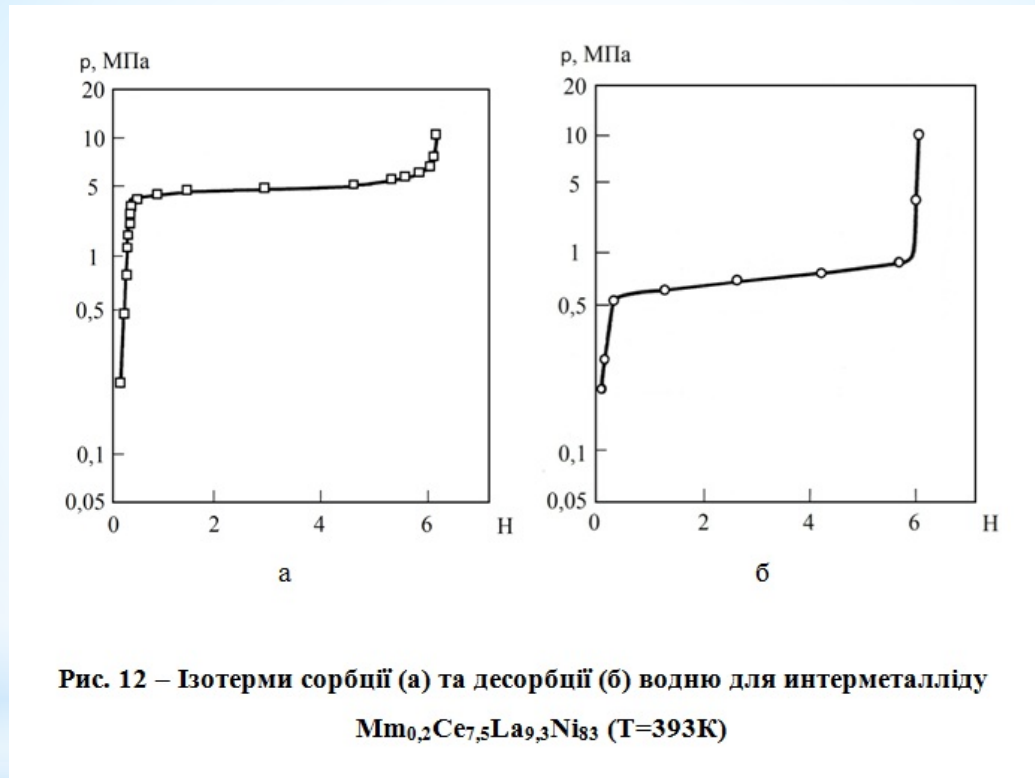
## Схема металогідридного джерела водню високої чистоти, який використовували на першому етапі.



1 - металогідрид; 2 – керамічний фільтр; 3 – манометр з запобіжною мембраною; 4- балон з нержавіючої сталі; 5- запорний вентиль.

Система зхисту має запобіжну мембрану, що розрахована на тиск 18,5 МПа.

# Ізотерми сорбції (а) та десорбції (б) водню для інтерметаліду $\text{Mm}_{0,2}\text{Ce}_{7,5}\text{La}_{9,3}\text{Ni}_{83}$ ( $T = 393 \text{ K}$ )



## **ЗОВНІШНІЙ ВИГЛЯД НАКОПИЧУВАЧА ВОДНЮ**



**Рис. 16 – Сосуд високого тиску накопичувача водню**

## Розміщення накопичувача водню на вихлопній трубі мотоцикла



Результати першого року досліджень по випробуванню спільного використання накопичувача водню з робочим тілом на основі сплавів АВ<sub>5</sub> і двигуна внутрішнього згоряння (ДВЗ) мотоцикла показали, що накопичувачі водню добре поведуться при подачі водню в двигуни внутрішнього згоряння мотоцикла. Однак в ході експлуатації виявилось, що при експлуатації ДВЗ можна використовувати тепло відхідних газів. Це в свою чергу дає можливість використовувати в накопичувачах водню робоче тіло з високою температурою десорбції, а саме **магній і його сплави**. Крім утилізації тепла відхідних газів їх використання дозволить збільшити ємність накопичувача водню в 3-4 рази при незмінній місткості посудини високого тиску.



Численні дослідження в останні роки магнієвих інтерметалідів можна пояснити їх привабливими фізико-хімічними властивостями. Ці матеріали вже широко використовують в електронній техніці, наприклад, для створення електродів в батареях живлення. Композитні матеріали на основі магнію можуть ефективно поглинати і виділяти водень ємністю до 5,4-7,6 мас.%. Їх висока реверсивна водневосорбційна ємність сприяє створенню низькотемпературних (близьких до кімнатної температури) акумуляторів водню - екологічно безпечного палива. При цьому магнієві сплави легко доступні, прості в їх виготовленні, нетоксичні, стійкі до аморфізації, і досить дешеві.

Виготовляють магнієві сполуки, як правило, механічним подрібненням вихідних матеріалів, їх пресуванням під високим тиском і термообробкою при високих температурах.

Далі досліджують їх фізико-хімічні властивості; вивчають теоретично і експериментально досліджуючи P-T-c (тиск-температура-склад) діаграми, фазові перетворення в них, кінетику цих перетворень, теплові процеси DTA, DSC, TG, PTD; та такі властивості, як теплоємність, податливість, магнетизм, розчинність водню.

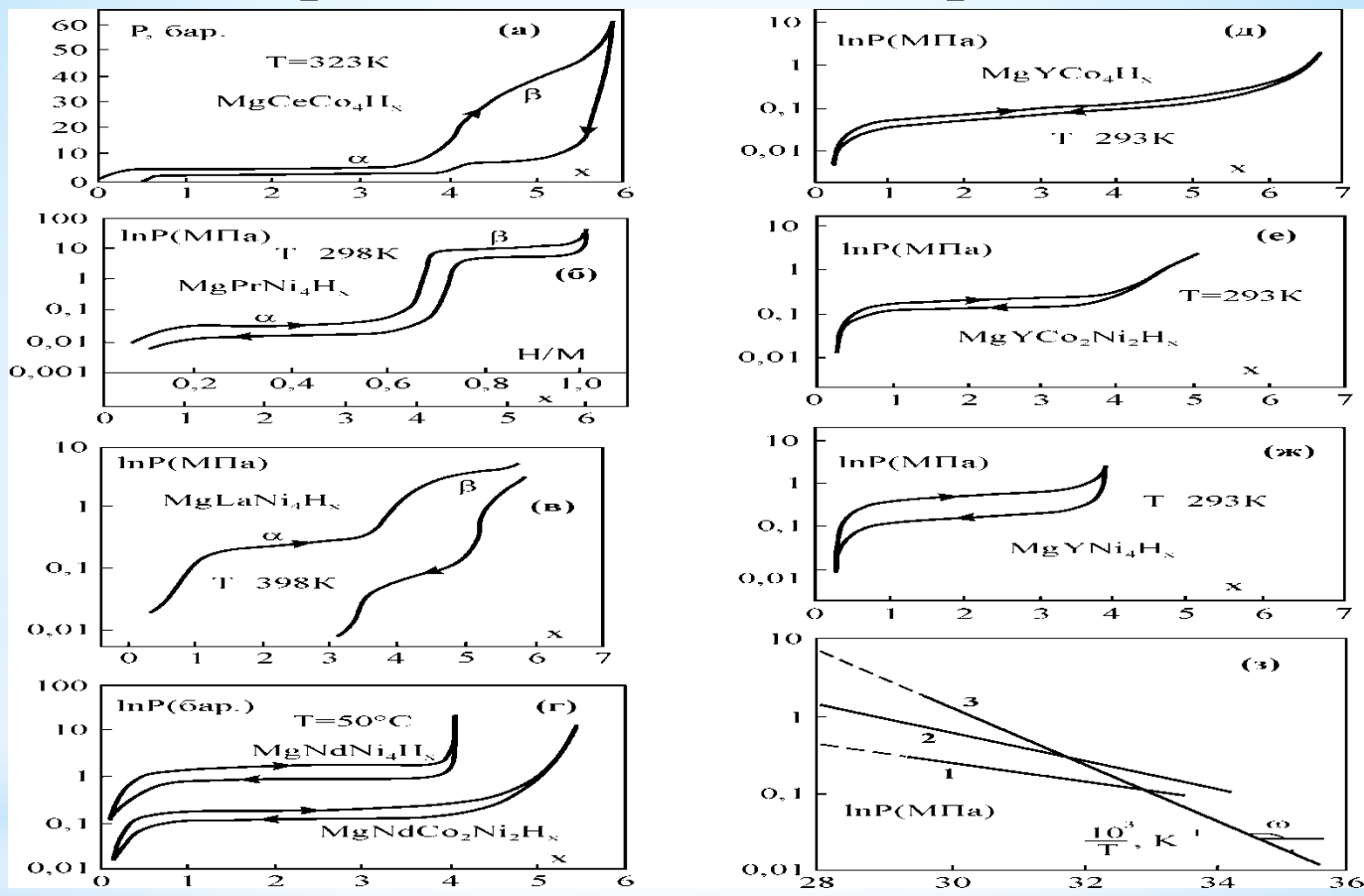
### **Метою досліджень на другому етапі робіт за проектом було:**

Вивчити придатність сплавів  $MgRT_4 - H_2$  ( R = Ce , La , Nd , Pr , Y ; T = Co , Ni ) для використання в накопичувачах водню для мотоциклу при наводненні сплаву і реалізації фазових переходів під тиском.

### **Задачі 2-го етапу:**

Враховуючи той факт, що всі вище наведені сплави ізоструктурні, мають кристалічну ґратку типу  $MgSnCu_4$  в розрахунках використовували спрощені наближення: застосовували метод середніх енергій, враховували взаємодію найближчих атомних пар, кристалічна решітка приймалась геометрично ідеальною, не враховували кореляцію при заповненні атомами водню їх позицій.

# Вивчено експериментальні ізотерми (а, б, в, г, д, е, ж), ізоплети (з) гідридів магнієвих інтерметалідів:



Цікавою є розробка статистичної теорії розглянутих сплавів з метою обґрунтування і пояснення спостережуваних експериментально закономірностей в P-T-c діаграмах цих систем.

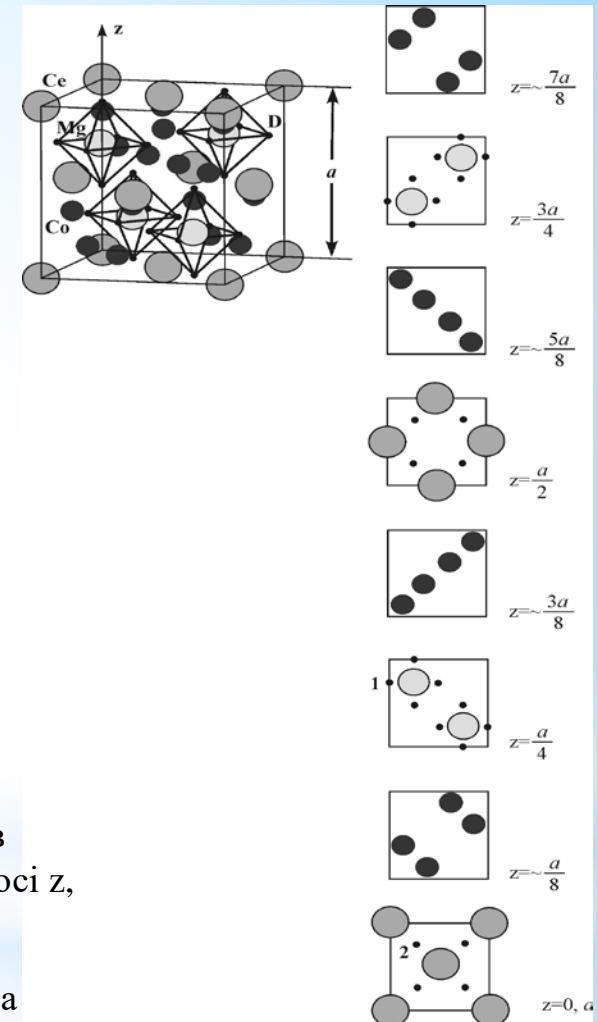
## Розрахунки проводили у відповідності зі структурою на малюнку

Як видно з малюнку в елементарній комірці сплаву міститься 4 атоми магнію, 4 атоми церію, 16 атомів кобальту (24 атомів металів) і 24 позиції атомів водню, деякі з яких є вакантними. Місця розташування атомів водню утворюють октаедри навколо атомів магнію. Позиції атомів водню в вершинах октаедрів не еквівалентні, оскільки відрізняються конфігурацією атомів металів навколо них, хоча за кількістю атомів металів, їх сортності і по міжатомних відстанях вони однакові. Кожен атом водню оточений п'ятьма атомами металів: один атом Mg, два атоми Ce і два атоми Co. Позиції атомів водню в вершинах октаедрів, що знаходяться в площинах з координатами  $z = a/4$  і  $3a/4$  (таких позицій для кожного октаедра по чотири), оточена атомами церію і кобальту по одному зверху і знизу цих площин. Позиції ж в вершинах октаедра, що знаходяться в площинах з координатами  $z = 0$ ,  $a/2$  і  $a$  (таких позицій по одній в цих площинах для кожного октаедра), оточені атомами церію і кобальту інакше. Обидва атома церію потрапляють в ці ж площини, а обидва атоми кобальту знаходяться вище або нижче цих площин

Кубічна гратка C15b типу  $MgSnCu_4$  кристалу  $MgCeCo_4H_6$  в просторовому зображенні (а) та в проекції на планарну площу, перпендикулярні осі  $z$ , для різних значень координати  $z$ .



– позиції атомів церію, магнію, кобальту та водню типу 1 і 2.



## Фізичні параметри інтерметалідів

Сплав	$a, \text{Å}$	$\Delta a / a$	$r_M, \text{Å}$	$\frac{P_{\text{абс}}}{P_{\text{дес}}}$	$\text{tg}\omega$	$\Delta H,$	$\Delta S,$
1. MgYCo <sub>4</sub>	7,0596	0,55	$r_{\text{Co}} = 1,252$	1,5	-0,32	-27,9	-93,4
2. MgYCo <sub>2</sub> Ni <sub>2</sub>	7,0247			1,45	-0,48	-28,8	-101,5
3. MgYNi <sub>4</sub>	7,0129 7,0147	0,20	$r_{\text{Ni}} = 1,246$	3,2	-0,74	-33,1	-117,6
4. MgCeCo <sub>4</sub>	7,501	0,585					
5. MgNdNi <sub>4</sub>	7,0947 7,1024	0,528					
6. MgNdCo <sub>2</sub> Ni <sub>2</sub>	7,1184	0,571					
7. MgLaNi <sub>4</sub>	7,1681 7,1443 7,1794 7,1557						
8. MgPrNi <sub>4</sub>	7,1265 7,1024 7,1074					-42,4 -19,6	-12,68 -98,2

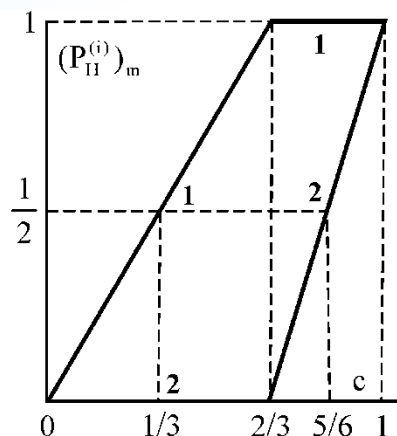
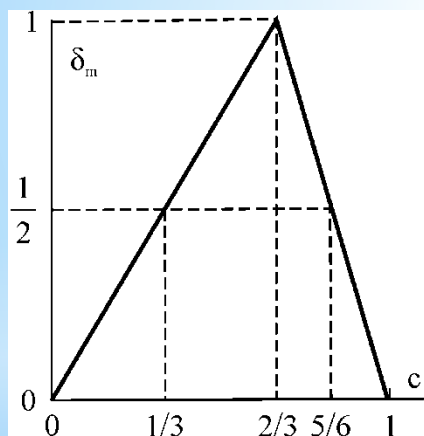
Для наочності виявлення закономірностей в таблиці наведено експериментально встановлені фізичні величини восьми сплавів зі структурою типу MgSnCu<sub>4</sub>. Це параметри решіток, їх відносна зміна при наводненні, радіуси атомів Co і Ni, зіставлення рівноважних тисків ізотерм процесів абсорбції та десорбції, тангенси кута нахилу ізоплет, а також чисельні значення ентальпії і ентропії систем.

Для вирішення поставлених завдань розраховували вільну енергію з використанням відомої формули

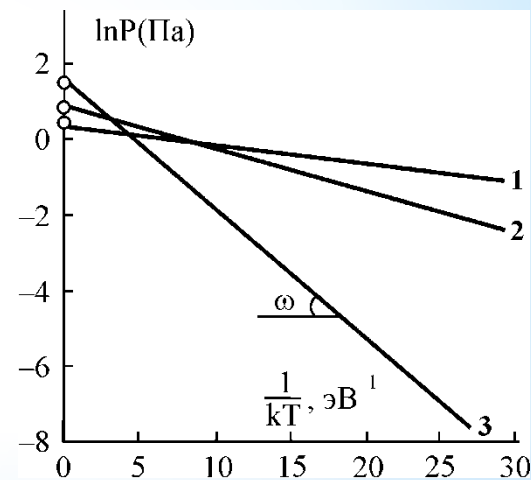
$$F = E - kT \ln G - kTN \ln \lambda,$$

де  $E$  - внутрішня конфігураційна енергія, яка визначається сумою енергій парної взаємодії атомів кристалу,  $G$  - термодинамічна ймовірність розподілу атомів водню по їх позиціях, що розраховується за правилами комбінаторики,  $N$  - кількість атомів водню,  $\lambda$  - їх абсолютна активність,  $T$  - температура за шкалою Кельвіна,  $k$  - постійна Больцмана. При цьому активність  $\lambda$  залежить від тиску  $P$  за формулою

$$\lambda = DP^{1/2}, \quad D = \text{const.}$$

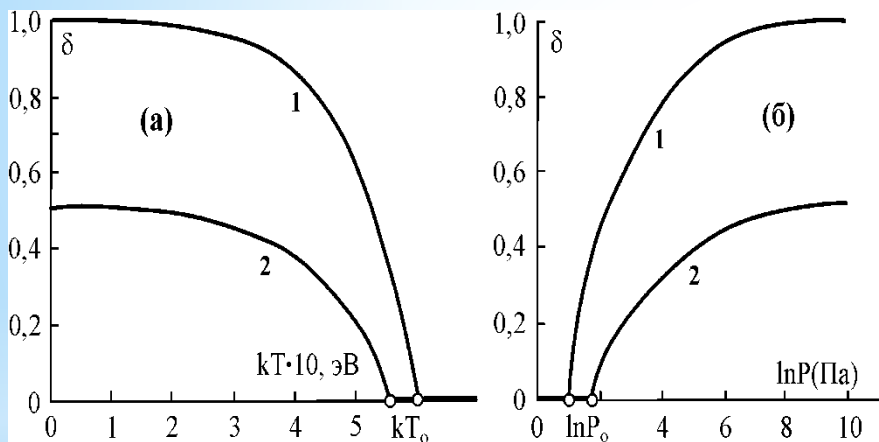


Графіки концентраційної залежності максимальних значень параметра порядку  $\delta_m$  і апріорних ймовірностей  $(P_H^{(i)})_m$  ( $i = 1, 2$ ) в розміщенні атомів водню по їх позиціях першого і другого типу (прямі 1 і 2).



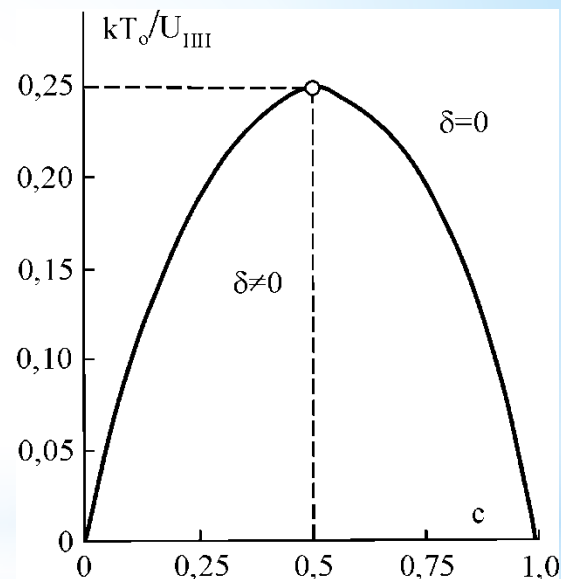
Розраховано ізоплети розчинності водню в інтерметалідах  $MgSo_4$ ,  $MgYCo_2Ni_2$ ,  $Mgso_4$  (прямі 1, 2, 3

Підвищення температури і зменшення концентрації водню зменшує порядок у розподілі атомів водню по їх позиціях, підвищення ж тиску збільшує порядок  $\delta$



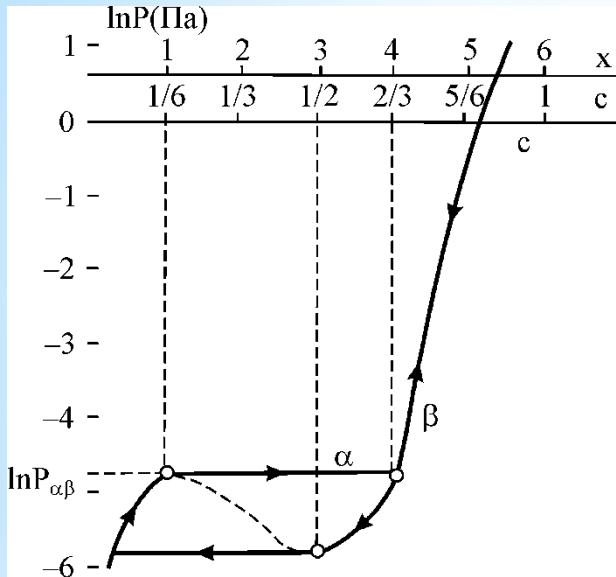
Розрахункові графіки рівноважного значення параметра порядку в заповненні атомами водню їх позицій в залежності від температури (а) і тиску (б), Кружечками на осі абсцис в (а) відзначені температури впорядкування  $T_0$ , в (б) - тиск упорядкування  $P_0$ .

Розрахункова параболічна залежність  $T_0$  (с), що визначає зменшення температури упорядкування як при малих концентраціях водню, так і при майже повному заповненні атомами водню їх позицій, тобто в разі, коли тільки починає формуватися  $\alpha$  фаза  $\text{MgCeCo}_4\text{H}_x$  ( $x$  мало) і коли  $\beta$  фаза близька до насичення воднем ( $x$  б).



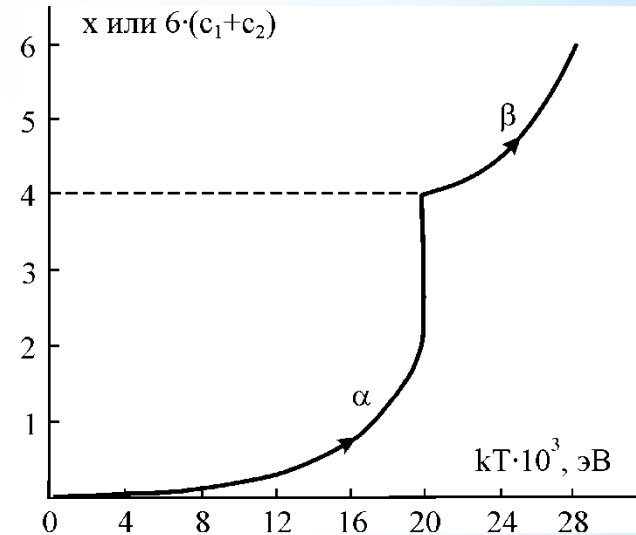
Розрахунковий графік концентраційної залежності температури упорядкування атомів водню в інтерметалідах  $\text{MgCeCo}_4\text{H}_x$ ,

Графік ізотерми абсорбції-десорбції водню в кристалі  $MgCeCo_4H_x$  з урахуванням фазового переходу  $\alpha \rightarrow \beta$



Розрахунковий графік ізотерми водневої абсорбції-десорбції кристала  $MgCeCo_4H_x$  при реалізації фазового переходу  $\alpha \rightarrow \beta$ , побудований без урахування сталого доданка за формулами для енергій  $U_{HH}/kT = 2,6$ ;  $U'/kT = -7$ ;  $U''/kT = -2$ . Пунктирна частина кривої відповідає нерівноважному стану. Кружечками відзначено екстремальні точки кривої і точка фазового переходу  $\alpha \rightarrow \beta$ .

З ростом температури відбувається спочатку в фазах слабке заповнення воднем їх позицій, потім маємо різке збільшення концентрації водню. Розчинність водню зростає спочатку слабше, потім крутіше досягаючи величини  $x = 6$ . При експериментальному дослідженні розчинності водню наявність такого стрибка підтверджує реальний фазовий перехід.



Розрахунковий графік температурної залежності розчинності водню в фазах  $\alpha$ ,  $\beta$  кристала  $MgCeCo_4$  при  $\lambda = 1$  і значеннях енергій в еВ, рівних: для  $\alpha$  та  $\beta$  фази

# В ході розрахунків було:

На базі молекулярно-кінетичних уявлень розроблено теорію магнієвих кристалів зі складною кубічною структурою C15b типу  $MgSnCu_4$  складу  $MgRT_4H_x$  ( $R = Ce, La, Nd, Pr, Y, T = Co, Ni, 0 \leq x \leq 6$ ). Вивчено водневосорбційні властивості інтерметаліду  $MgCeCo_4H_x$ , в якому при наводненні під тиском формуються дві  $\alpha$  і  $\beta$  фази з  $0 \leq x \leq 4$  і  $4 \leq x \leq 6$  відповідно імовірно за рахунок упорядкування в розподілі атомів водню по їх позиціях. Розраховано вільну енергію, встановлено її залежність від температури, тиску, концентрації водню, параметра порядку і енергетичних констант.

Отримано рівняння термодинамічної рівноваги, що визначає параметр порядку в залежності від концентрації водню, температури, тиску, побудовані графіки цих залежностей.

Знайдено залежність температури впорядкування від концентрації водню. Вивчено ізотерми, ізоплети водневої абсорбції-десорбції в  $\alpha$  і  $\beta$  фазах, які узгоджуються з експериментальним законом Вант Гоффа.

Передбачено залежність ентальпії і ентропії кристала від концентрації водню і параметра порядку. Встановлено можливість прояву гістерезисного ефекту.

Розраховано розчинність водню в залежності від температури. На графіку цієї залежності спостерігається різкий стрибок або злам при температурі фазового переходу  $\alpha \rightarrow \beta$ .

Оцінено конфігураційну теплоємність.

Проводиться зіставлення розрахункових ізотерм і ізоплет з експериментальними.



## В ИСНОВКИ

1. Результати першого року досліджень по випробуванню спільного використання накопичувача водню з робочим тілом на основі сплавів  $AB_5$  і двигуна внутрішнього згоряння (ДВЗ) мотоцикла показали, що накопичувачі водню добре поведуться при подачі водню в двигуни внутрішнього згоряння мотоцикла. Однак в ході експлуатації виявилось, що при експлуатації ДВЗ можна використовувати тепло відхідних газів. Це в свою чергу дає можливість використовувати в накопичувачах водню робоче тіло з високою температурою десорбції, а саме магній і його сплави. Крім утилізації тепла відхідних газів їх використання дозволить збільшити ємність накопичувача водню в 3-4 рази при незмінній місткості посудини високого тиску.
2. З цієї причини на другому етапі виконання проекту на базі молекулярно-кінетичних уявлень розроблено теорію магнієвих кристалів зі складною кубічною структурою C15b типу  $MgSnCu_4$  складу  $MgRT_4H_x$  ( $R = Ce, La, Nd, Pr, Y, T = Co, Ni, 0 \leq x \leq 6$ ). Вивчено водневосорбційні властивості інтерметаліду  $MgCeCo_4H_x$ , в якому при наводненні під тиском формуються дві  $\alpha$  і  $\beta$  фази з  $0 \leq x \leq 4$  і  $4 \leq x \leq 6$  відповідно, імовірно за рахунок упорядкування в розподілі атомів водню по їх позиціях. Розраховано вільну енергію, встановлено її залежність від температури, тиску, концентрації водню, параметра порядку і енергетичних констант. Отримано рівняння термодинамічної рівноваги, що визначає параметр порядку в залежності від концентрації водню, температури, тиску, побудовано графіки цих залежностей.
3. На базі молекулярно-кінетичних уявлень розроблено теорію магнієвих кристалів зі складною кубічною структурою C15b типу  $MgSnCu_4$  складу  $MgRT_4H_x$  ( $R = Ce, La, Nd, Pr, Y, T = Co, Ni, 0 \leq x \leq 6$ ).
4. Отримані результати розрахунків дозволили підібрати температуру, тиск, склад сплаву, атомний порядок (режимом термообробки) і виробити оптимальні умови розчинності і десорбції водню з системи.

## ПУБЛІКАЦІЇ ЗА ПОЕКТОМ 2020 р.

1. Z.A. Matysina, N.A. Gavrylyuk, A. Veziroglu, T.N. Veziroglu, A.P.Pomytkin, D.V. Schur, T.S. Ramazanov, M.T. Gabdullin, An.D. Zolonarenko, Al.D. Zolonarenko «**HYDROGEN SORPTION PROPERTIES OF NEW MAGNESIUM INTERMETALLIC COMPOUNDS WITH MgSnCu<sub>4</sub> TYPE STRUCTURE**», *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, у друці; **HE-D-20-05214**
2. An.D. Zolonarenko <sup>a</sup>, Al.D. Zolonarenko, A. Veziroglu, T.N. Veziroglu, A.P.Pomytkin, N.A. Gavrylyuk, D.V. Schur, T.S. Ramazanov, M.T. Gabdullin «**USE OF ATOMIC HYDROGEN IN APPARATUSES OF ARTIFICIAL LUNG VENTILATION IN THE FIGHT AGAINST VIRUS COVID-19**», *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, у друці; **HE-S-20-07038**
3. Al.D. Zolonarenko, An.D. Zolonarenko, A. Veziroglu, T.N. Veziroglu, A.P.Pomytkin, N.A. Gavrylyuk, D.V. Schur, T.S. Ramazanov, M.T. Gabdullin «**METHODS OF THEORETICAL CALCULATIONS AND OF EXPERIMENTAL RESEARCHES OF THE SYSTEM ATOMIC HYDROGEN – METAL**» *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, у друці; **HE-D-20-05424**
4. Боголепов В.А., Савенко А.Ф., Щур Д.В., Золотаренко А.Д., Гаврылюк Н.А., Золотаренко А.Д., Золотаренко Е.П., Чимбай М.В., Золотаренко А.Д. **Накопители водорода**. Труды 16-й Международной конференции “Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials” (ICHMS’19), (Одесса, Украина, 23-30 сентября 2019 г.), Печать 2020, "КИМ" издательство (Киев). P.: 171-176. (<http://www.aheu.com.ua/ichms19/down/1section/171.pdf>).
5. Савенко А.Ф., Гаврылюк Н.А., Золотаренко А.Д., Золотаренко Ал.Д., Золотаренко Е.П., Чимбай М.В., Золотаренко А.Д., Щур Д.В. **Водород-сорбционные свойства ультрадисперсных материалов**. Труды 16-й Международной конференции “Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials” (ICHMS’19), (Одесса, Украина, 23-30 сентября 2019 г.), Печать 2020, "КИМ" издательство (Киев). P.: 144-149. (<http://www.aheu.com.ua/ichms19/down/1section/144.pdf>).
6. Боголепов В.А., Савенко А.Ф., Щур Д.В., Золотаренко А.Д., Гаврылюк Н.А., Золотаренко А.Д., Золотаренко Е.П., Чимбай М.В., Золотаренко А.Д. **Водородные горелки**. Труды 16-й Международной конференции “Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials” (ICHMS’19), (Одесса, Украина, 23-30 сентября 2019 г.), Печать 2020, "КИМ" издательство (Киев). P.: 160-163. (<http://www.aheu.com.ua/ichms19/down/1section/160.pdf>).
7. Щур Д.В., Золотаренко А.Д., Золотаренко А.Д., Золотаренко Е.П., Чимбай М.В., Золотаренко А.Д., Гаврылюк Н.А. **Водородное автономное энергообеспечение техники и оборудования**. Труды 16-й Международной конференции “Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials” (ICHMS’19), (Одесса, Украина, 23-30 сентября 2019 г.), Печать 2020, "КИМ" издательство (Киев). P.: 155-159. (<http://www.aheu.com.ua/ichms19/down/1section/155.pdf>).
8. Савенко А.Ф. **Автоклав с водяным охлаждением**. Труды 16-й Международной конференции “Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials” (ICHMS’19), (Одесса, Украина, 23-30 сентября 2019 г.), Печать 2020, "КИМ" издательство (Киев). P.: 140-143. (<http://aheu.com.ua/ichms19/down/1section/140.pdf>).
9. Савенко А.Ф. **Экспериментальное исследование водород-сорбционных свойств смеси фуллерита C<sub>60</sub> и ванадия**. Труды 16-й Международной конференции “Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials” (ICHMS’19), (Одесса, Украина, 23-30 сентября 2019 г.), Печать 2020, "КИМ" издательство (Киев). P.: 258-259. (<http://aheu.com.ua/ichms19/down/2section/258.pdf>).
10. Золотаренко Ал.Д., Лавренко В.А., Золотаренко Ан.Д., Золотаренко Е.П., Чимбай М.В., Золотаренко А.Д., Копылова Л.И., Шапошникова Т.И., Савенко А.Ф., Кривущенко О.Я., Аникина Н.С., Копылова Е.И., Гаврылюк Н.А., Каменецкая Е.А. **Электрохимический синтез порошка меди высокой дисперсности**. Труды 16-й Международной конференции “Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials” (ICHMS’19), (Одесса, Украина, 23-30 сентября 2019 г.), Печать 2020, "КИМ" издательство (Киев). P.: 403-406. (<http://aheu.com.ua/ichms19/down/3section/403.pdf>).



**Інститут проблем  
матеріалознавства  
ім. І.М. Францевича  
НАН України**

**Дякуємо за увагу**

**Благодарим Всех  
за внимание и интерес к нашим исследованиям.**

**Сподіваємось на співпрацю.**