

ЗАТВЕРДЖУЮ

Директор Фізико-механічного інституту

І.М.Е.В. Карпенка НАН України,

академік НАНУ

З.Т. Назарчук



(підпис)

м.п.

## АНОТОВАНИЙ ЗВІТ

про виконану роботу у 2020 році в рамках реалізації проекту  
із виконання наукових досліджень і розробок

«Розроблення нових функціональних матеріалів для потреб водневої енергетики»  
(назва Проекту)

Назва конкурсу: «Підтримка досліджень провідних та молодих учених»

Реєстраційний номер Проекту: 2020.02/0301

Підстава для реалізації Проекту з виконання наукових досліджень і розробок (реєстраційний номер та назва Проекту) 2020.02/0301, «Розроблення нових функціональних матеріалів для потреб водневої енергетики»

Рішення наукової ради Національного фонду досліджень України щодо визначення переможця конкурсу «Підтримка досліджень провідних та молодих учених» (назва конкурсу) протокол від «16-17 вересня 2020 року № 21

### 1. ЗАГАЛЬНА ІНФОРМАЦІЯ ПРО ПРОЄКТ

Тривалість виконання Проекту  
Початок – 03 листопада 2020 року;  
Закінчення – 2022 рік.

Загальна вартість Проекту, грн.  
12000000 гривень (дванадцять мільйонів гривень).

Вартість Проекту по роках, грн.:  
1-й рік 2000000 грн.  
2-й рік 5000000 грн.  
3-й рік 5000000 грн.

### 2. ІНФОРМАЦІЯ ПРО ВИКОНАВЦІВ ПРОЄКТУ

до виконання Проекту залучено 10 виконавців, з них:

доктори наук           2;  
кандидати наук       5;  
інші працівники       3.

### **3. ІНФОРМАЦІЯ ПРО ГРАНТООТРИМУВАЧА ТА ОРГАНІЗАЦІЮ(І) СУБВИКОНАВЦЯ(ІВ) ПРОЄКТУ**

- Грантоотримувач: Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка Національної академії наук України, ЄДРПОУ 03534506, КВЕД 72.19 Керівник проєкту - д.х.н., проф. Завалій І.Ю., завідувач відділу водневих технологій та матеріалів альтернативної енергетики ФМІ НАН України; виконавці проєкту: к.т.н. Подгурська В.Я. – старший науковий співробітник відділу водневих технологій та матеріалів альтернативної енергетики, к.х.н. Ощатовський І.В. - науковий співробітник ФМІ НАНУ; до виконання проєкту, також, було залучено трьох асистентів: м.н.с. Лаврись С.М., м.н.с. Шило А.В., інженер Андрусик І.І. (студент).
- Субвиконавець №1: Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича Національної академії наук України, ЄДРПОУ 05416930, КВЕД 72.19, академік НАН України Солонін Ю.М. – директор ІПМ НАН України; к.ф.-м.н. Островерх А.С. - докторант ІПМ НАНУ; к.т.н. Бездорожев О.В. - старший науковий співробітник ІПМ НАНУ.
- Субвиконавець №2: Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля Національної академії наук України, ЄДРПОУ 05417377, КВЕД 72.19, к.т.н. Сербенюк Т.Б. - докторант ІНМ НАНУ.

### **4. ОПИС ПРОЄКТУ**

#### **4.1. Мета Проєкту:**

Розроблення нових функціональних матеріалів для одержання, зберігання та використання водню в пристроях водневої енергетики та виготовлення пілотних систем акумулятор/генератор водню – паливна комірка.

#### **4.2. Основні завдання Проєкту:**

Дослідження впливу легувальних та каталітичних додатків на властивості воденьгенеруючих та воденьакумулюючих композитів на основі магнію. Вивчення впливу хімічного складу і технологічних режимів виготовлення нових функціональних матеріалів для компонентів ПК на їх службові характеристики в умовах впливу робочого середовища ПК. Вибір оптимальних варіантів апробація в пілотному варіанті ПК.

#### **4.3. Детальний зміст Проєкту:**

- Сучасний стан проблеми:

Воднева енергетика неможлива без створення нових функціональних матеріалів. Частина проєкту буде присвячено синтезу композитних матеріалів на основі гідриду магнію з покращеними робочими параметрами для акумулювання та генерування водню. Покращення роботи високотемпературних ПК планується досягнути завдяки підвищенню параметрів роботи як інтерконнектів (з'єднувальних елементів) так і матеріалів електродів та твердого електроліту.

- Новизна Проєкту:

Створення ефективних гідридних композитів на основі магнію буде базуватися на їх модифікуванні каталітичними додатками. Будуть запропоновані нові матеріали для компонентів ПК, технологічні режими їх отримання та оброблення. Зокрема, будуть розроблятися матеріали для інтерконнектів на основі МАХ-фаз та тверді електроліти на основі модифікованих оксидних систем зі структурою перовскіту.

- Методологія дослідження:

Гідридні композити на основі магнію планується модифікувати каталітичними додатками в нанорозмірному стані. Розроблення і дослідження нових матеріалів для компонентів ПК буде здійснюватися за використання модернізованих технологій їх створення: метод стрічкового лиття, вакуумного спікання, магнетронного і йонно-плазмового напилення тощо, а також буде оптимізовано режими їх виготовлення.

## 5. ОТРИМАНІ НАУКОВІ АБО НАУКОВО-ТЕХНІЧНІ РЕЗУЛЬТАТИ в поточному році/ в рамках реалізації Проєкту, зокрема:

### 5.1. Опис наукових або науково-технічних результатів, отриманих в рамках виконання Проєкту (із зазначенням їх якісних та кількісних (технічних) характеристик)

В рамках першого етапу проєкту виконано значний обсяг робіт по створенню та модернізації устаткування для проведення експериментальних досліджень. Зокрема, створено устаткування для вимірювання  $P$ - $c$ - $T$  характеристик та вивчення сорбції-десорбції водню (апарат типу Сівертса), завершено монтаж системи входних фланців до вакуумного боксу, придбано та апробовано систему ексикатор-вакуумний насос для зберігання синтезованих зразків в умовах вакууму (розрідження). Проведено комп'ютеризацію створеного устаткування для вимірювання  $P$ - $c$ - $T$  характеристик, підготовлено відповідне програмне забезпечення для запису результатів вимірювання та їх оброблення. Придбано значну кількість хімічних реактивів, порошків магнію, металів та їх гідридів для проведення синтезів нових гідридних композитів на основі магнію.

Синтезовано реактивним високоенергетичним помелом лабораторні зразки композитів на основі Mg з каталітичними нанорозмірними додатками Ti та TiO<sub>2</sub>. В якості мелючих тіл використовували кульки з нержавіючої сталі діаметром 10 мм. Співвідношення маси мелючих тіл до маси зразка становило 80:1. Помел проводили при визначеній швидкості обертання диску млина та тиску водню 1МПа. Рентгенофазовий аналіз композитів після реактивного помелу у водні, показав утворення суміші двох типів гідриду магнію ( $\alpha$ - та  $\gamma$ -модифікації) та нанокристалічного гідриду або оксиду титану. Для проведення порівняльних експериментів синтезували також гідридні композити магнію з різним вмістом вуглецю, який використовується для зменшення агломерації частинок отриманого гідриду магнію.

Синтезовані реактивним високоенергетичним помелом лабораторні зразки гідридних композитів на основі Mg з різним типом та вмістом каталітичних додатків досліджували на предмет проходження гідролітичних реакцій. Показано що синтезовані композитні матеріали можуть бути використані в гідролітичних пристроях генерування водню. Використання каталітичних додатків в нанорозмірному стані пришвидшує час синтезу гідридного композиту на основі магнію. Разом з тим показано, що гідридний композит на основі Mg при добавлянні в розчин хлориду в гідролітичних реакціях володіє як високою кінетикою так і високим ступенем конверсії. Цікавий результат отримано і для гідридних композитів Mg-C, які показують вищий ступінь конверсії ніж чистий гідрид магнію, отриманий в результаті високоенергетичного помелу у водні. Отже нами синтезовано модифіковані гідридні композити на основі магнію, які можуть бути використані в гідролітичних пристроях генерування водню. При тому показано, що для кращих зразків швидкість потоку водню може досягати 100 мл/хв, чого є цілком достатньо для роботи паливної комірки середньої потужності. Одержані результати свідчать про перспективу продовження вказаних досліджень в напрямку синтезу нових матеріалів на основі гідриду магнію для акумулювання та генерування водню, оптимізації їх складу з метою покращення функціональних параметрів.

Проведено відпрацювання технологічних параметрів синтезу оксиду Ba<sub>7</sub>Nb<sub>4</sub>MoO<sub>20</sub>, який було вибрано в якості керамічної основи для електроліту та аноду паливної комірки з протонною провідністю. Дослідження фазового складу порошків дозволило встановити, що за одну технологічну операцію синтезу при 1000–1100 °C впродовж 5–10 год не можливо одержати однофазний порошок перовськіту Ba<sub>7</sub>Nb<sub>4</sub>MoO<sub>20</sub> внаслідок неповного перетікання реакції синтезу. Відпрацювання температури твердофазного синтезу в межах 1000–1150 °C при багаторазових витримках по 10 год дозволило встановити, що оптимальною температурою синтезу Ba<sub>7</sub>Nb<sub>4</sub>MoO<sub>20</sub> є 1050 °C, оскільки при даній температурі утворюється найменша кількість домішкових фаз.

Оптимізовано технологічні режими одержання кераміки складу  $50\%(\text{ZrO}_2 - 8 \text{ mol}\% \text{Y}_2\text{O}_3 - 2 \text{ wt}\% \text{Al}_2\text{O}_3) + 50\%(\text{NiO} - 5 \text{ wt}\% \text{CuO})$  за температурою прожарювання порошків ( $700^\circ\text{C}$ ) та їх спікання ( $1400^\circ\text{C}$ ), що дозволило отримати дрібнозернисту структуру та підвищену міцність і електропровідність відповідного кермету. Після відновлення у газовій суміші  $\text{N}_2-10\%\text{H}_2-5\%\text{CO}_2$  він не втрачає свої фізико-механічні властивості порівняно з вихідним станом, проте потребує подальшого підвищення міцності та електропровідності для застосування в якості анодного матеріалу ТОПК, які працюють, наприклад, на синтез-газі.

Показано, що перспективним матеріалом для виготовлення з'єднувальних елементів ТОПК є композит на основі  $\text{Ti}_2\text{AlC}$ , який має вищу жаростійкість порівняно з композитом на основі  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ . Стійкість до окислення об'ємних та плівкових матеріалів системи Ti-Al-C після тривалого нагрівання протягом 1000 год при  $600^\circ\text{C}$  на повітрі висока ( $\Delta m / S = 0,07-0,13 \text{ г/см}^2$ ), але електропровідність плівкових матеріалів після окислення значно вища: для об'ємного матеріалу  $\sigma = 1,73 \cdot 10^{-2} \text{ См/м}$ , а для плівкового матеріалу  $\sigma = 1,3 \cdot 10^6 \text{ См/м}$ . Встановлено, що це пов'язано з утворенням електропровідних фаз, а саме фази  $\text{Ti}_3\text{AlC}$  з антиперовскітною структурою та алюмінідів TiAl та  $\text{TiAl}_3$ . Таким чином, високі фізико-механічні характеристики тонких пластин Ti з нанесеним покриттям Ti-Al-C дозволяють розглядати їх як кандидатні матеріали для полегшених з'єднувальних елементів для середньотемпературних ( $600^\circ\text{C}$ ) твердооксидних паливних комірок.

## **5.2. За наявності науково-технічної продукції обґрунтування її переваг у порівнянні з існуючими аналогами**

Буде проведено оцінку на останньому етапі виконання проекту.

## **5.3. Практична цінність отриманих результатів реалізації Проекту для економіки та суспільства (стосується проектів, що передбачають проведення прикладних наукових досліджень і науково-технічних розробок)**

Буде створено системи живлення воднем (пристрої його генерування та акумулювання) для роботи паливних комірок. Наукове обґрунтування технології створення ТОПК українського виробництва для впровадження в аерокосмічному та автомобільному транспорті, а також в мобільних системах військового призначення.

## **5.4. Опис шляхів та способів подальшого використання результатів виконання Проекту в суспільній практиці.**

Пристрої генерування та акумулювання водню знайдуть застосування для живлення автономних енергетичних систем. Застосування розробленої технології циклічної redox-обробки анодних матеріалів дозволить підвищити їх міцність (у 1,5-2 рази) і електропровідність (в 2-2,5 рази) порівняно з однократним відновленням, що в подальшому дозволить створити більш ефективні ПК.

Примітка: Анотований звіт не повинен містити відомостей, заборонених до відкритого опублікування

**Науковий керівник Проекту**  
завідувач відділу №7, д.х.н., проф.

(посада)

Завалій Ігор Юліянович

ПІБ



(підпис)