

При использовании в электролизерах протон-проводящих мембран, обладающих свойствами твердых электролитов, их производительность можно увеличить в 3-4 раза. В таких электролизерах источником водорода является вода, которая образуется после сжигания водорода, обеспечивая замкнутый цикл генерации энергии [3].

Выводы. 1. Установлены удельные технологические параметры электролиза водорода от солнечных батарей в условиях изменения освещенности и плотности тока электролиза.

2. Рассчитаны энергетические параметры водорода и установлена их зависимость от удельных электрических характеристик солнечных модулей. Количественным показателем эффективности превращения световой энергии солнеч-

ной батареи в тепловую является удельная мощность батареи, снимаемая с единицы площади ее поверхности.

3. Определены соотношения между электрическими характеристиками солнечной батареи, количеством водорода и тепловой энергией в условиях генерации электрической энергии для автономных устройств.

1. Козин Л.Ф., Волков С.В. Современная энергетика и экология. Проблемы и перспективы. – К: Наукова думка, 2006. – 772 с.

2. Колтун М.М. Оптика и метрология солнечных элементов. – М: Наука, 1985. – 280 с.

3. Твайделл Дж., Уэйр Л. Возобновляемые источники энергии. – М: Энергоиздат, 1990. – 390 с.

УДК 544.522:541.138:621

В.Д.Добровольський, канд.фіз.-мат.наук, **О.Г.Єршова**, канд.техн.наук, **Ю.М.Солонін**, чл.-кор. НАН України (Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М.Францевича НАН України, Київ)

Дослідження впливу способу отримання та витримки на повітрі MgH_2 на його термічну стійкість та кінетику десорбції з нього водню

Методом ізобаричної термодесорбційної спектроскопії (ТДС) досліджено вплив способу отримання і витримки на повітрі на термічну стійкість та кінетику десорбції водню з гідридних фаз MgH_2 композитів, одержаних різними способами, зокрема, методом реактивного механічного сплавлення (РМС) та прямого гідрування із газової фази (ГГФ). Досліджено методом XPS механізм вказаного впливу і роль у ньому поверхні гідриду. Встановлено, що зі збільшенням часу помелу і ступеня механічного диспергування порошку Mg зменшується погіршення кінетики і підвищення температури початку десорбції водню з гідридної фази MgH_2 композиту внаслідок дії повітря на нього. Встановлено, що чим більший ступінь отруєння каталітичними ядами поверхні часток гідриду MgH_2 за певний час витримки на повітрі, тим більшого підвищення термічної стійкості і температури початку десорбції водню з нього при нагріванні слід очікувати.

Ключові слова: гідридна фаза, термічна стабільність, кінетика, термодесорбційна спектроскопія, фотоелектронна спектроскопія, дисоціативна хемосорбція.

Методом изобарической термодесорбционной спектроскопии (ТДС) исследовано влияние способа получения и выдержки на воздухе на термическую стойкость и кинетику десорбции водорода из гидридной фазы MgH_2 композитов, полученных разными способами – методом реактивного механического сплавления (РМС) и прямым гидрированием из газовой фазы (ГГФ). Методом XPS исследован механизм указанного влияния и роль в нём поверхности гидрида. Установлено, что с увеличением времени размолу и степени механического диспергирования порошка Mg уменьшается ухудшение кинетики и повышение температуры начала десорбции водорода из гидридной фазы композита вследствие воздействия на него воздуха. Установлено, что чем больше степень отравления каталитическими ядами поверхности частиц гидрида MgH_2 за время выдержки на воздухе, тем большего повышения термической стойкости и температуры начала десорбции водорода из него следует ожидать при нагревании.

Ключевые слова: гидридная фаза, термическая стабильность, кинетика, термодесорбционная спектроскопия, фотоелектронная спектроскопия, диссоциативная хемосорбция.

Вступ. Розвиток водневої енергетики потребує розробки нових воденьоакуючих матеріалів, спроможних зворотньо накопичувати значну кількість водню в умовах відносно невисоких температур та тиску і бути дешевими та екологічно безпечними. Вважається, що найбільш перспективними та обнадійливими матеріалами, які зможуть задовольнити таким вимогам, є металогідриди на основі магнію та його сплавів, котрим присвячені численні дослідження вчених усього світу [1–9]. Проте практичне застосування вказаних матеріалів стикається з проблемою, яка не вирішена до кінця ще й сьогодні і яка пов'язана з двома відомими і суттєвими недоліками гідриду магнію та багатьох його сплавів – повільною кінетикою гідрування-дегідрування та високою температурою дисоціації.

З вимог до сплавів-накопичувачів водню витікає: придатним для широкого практичного застосування може бути той гідрид магнію, котрий при нагріванні до температури 100-150°C зможе забезпечити в системі в результаті десорбції тиск водню, який суттєво вищий (а не нижчий!) за 1 бар за час, що складається з хвилин (а не годин). Таким чином, практика вимагає зниження рівноважної температури розкладу MgH_2 при тиску 1 бар більш ніж у два рази (з 288 до 100-150°C) при одночасному суттєвому покращенні кінетики процесу гідрування магнію і процесу десорбції водню з MgH_2 при збереженні його воднеємності на рівні не нижче 5-6%ваг. Крім того, необхідно забезпечити високу циклічну стійкість гідриду. Саме така складна задача, що поставлена практикою, ще і сьогодні вимагає свого рішення, оскільки повністю дослідниками вона ще не розв'язана.

Через відсутність загальноприйнятої концепції вирішення проблеми більшість досліджень присвячені розв'язанню локальних задач – покращенню тільки кінетики процесу гідрування-дегідрування. Враховуючи гетерогенний характер реакції утворення/розкладу гідридних фаз у магнієвих системах і механізми процесів, що при цьому відбуваються на поверхні та в об'ємі матеріалу, застосовують різні способи підвищення швидкості гідрування магнію та дегідрування MgH_2 . Способи, які найчастіше використовують,

дозволяють, у першу чергу, запобігти негативно-му впливу поверхневого шару оксиду/гідроксиду на процеси дисоціативної хемосорбції і рекомбінації водню і зменшити розмір зерен для скорочення його дифузійних шляхів у твердій матриці. В основному використовують процес механічного диспергування в присутності різного роду каталітичних добавок (перехідних 3d-, 4d-металів або їх оксидів, фторидів, графіту тощо) [6, 8–15]. Механічному диспергуванню в присутності добавки піддають в атмосфері інертного газу або магній з наступним гідруванням із газової фази, або комерційний MgH_2 , і вивчають вплив на кінетичні характеристики обробленого гідриду характеру добавки та режимів механоактиваційної обробки (МАО). Проводять також дослідження вказаного впливу на гідриди магнію, який отримано механічною обробкою магнію з каталітичною добавкою в середовищі водню під тиском [16–20] (методом реактивного механічного сплавлення (РМС)). На кінетичні характеристики MgH_2 може також впливати його витримка на повітрі, а ступінь такого впливу, в свою чергу, суттєво залежить від способу отримання гідриду магнію.

Постановка завдання. Щоб визначити, наскільки та чи інша каталітична добавка покращує кінетику циклічного процесу десорбції/сорбції водню з отриманого різними способами гідриду магнію, необхідно провести коректне порівняння його кінетичних характеристик з такими ж характеристиками гідриду магнію, отриманого тим же способом і в тих же умовах, але без даної каталітичної добавки, тобто чистого MgH_2 . Тому завданням даного дослідження було отримання при різних постійних температурах і тиску водню в реакторі 0,1 МПа кінетичних кривих десорбції водню з MgH_2 без каталітичних добавок. Зокрема, ставилися такі задачі:

- отримати MgH_2 двома способами – помелом порошку магнію в атмосфері водню (тобто методом РМС) і прямим гідруванням порошку магнію із газової фази;
- дослідити методом термодесорбційної спектроскопії (ТДС) кінетику процесу десорбції водню з отриманих гідридів магнію (а точніше, з гідридних фаз MgH_2 отриманих композитів) після

перших циклів їх дегідрування-гідрування і після їх витримки на повітрі протягом 7 діб;

- вивчити вплив витримки на повітрі на термічну стійкість гідридних фаз MgH_2 композитів, отриманих різними способами, зокрема, дослідити методом XPS механізм вказаного впливу і роль у ньому поверхні гідриду.

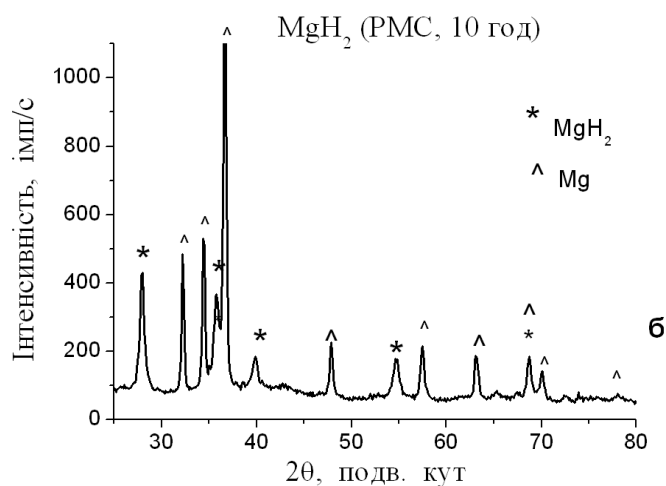
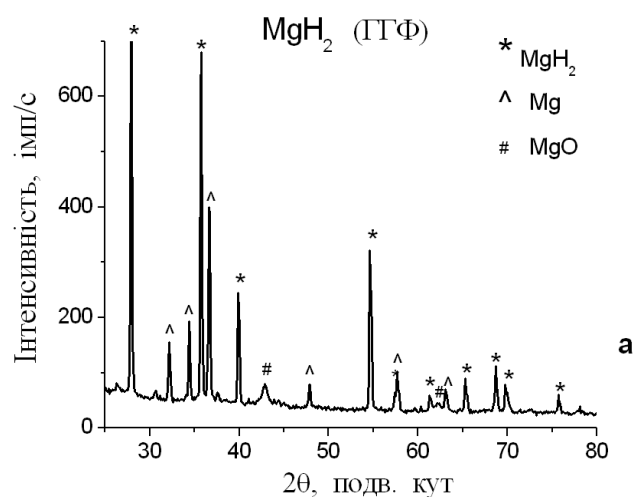
Зразки MgH_2 було виготовлено двома способами. Зразок №1 отримували прямим гідруванням із газової фази (ГГФ) технічного порошку Mg чистотою 99,8% із середнім розміром часток 3 мкм в умовах постійної температури 300°C і тиску водню 3 МПа. Зразки №2 і №3 отримували реактивним помелом порошку магнію з середнім розміром часток 100 мкм в кульовому млині фірми "Retch" зі сталевими кулями в середовищі водню при тиску 1,2 МПа зі швидкістю обертання 450 об./хв протягом 10 та 20 годин відповідно. Для обох зразків відношення маси шарів діаметром 10 мм до маси порошку магнію складало 30:1. Рентгенофазовий аналіз усіх зразків проводили на автоматичному комп'ютеризованому дифрактометрі типу ДРОН-3М. Дифрактограми отримували в мідному випромінюванні з графітовим монохроматором на дифрагованих променях. Зйомку профілю дифракційних ліній виконували по точках з часом витримки в кожній точці спектру 20 с.

Дослідження термічної стійкості і кінетики процесу десорбції водню з гідридної фази MgH_2 композитів проводили методом термодесорбційної спектроскопії (ТДС) на автоматичній комп'ютеризованій установці, яка дозволяє отримувати криві і спектри термодесорбції водню із гідриду волюмометрично-ізобаричним методом, тобто вимірювати об'єм десорбованого водню зі зразка, що нагрівається із заданою швидкістю в середовищі водню при його постійному тиску. Установка дозволяє отримувати ізобари десорбції-ресорбції водню при різних постійних тисках водню в реакторі від 0,1 до 1,0 МПа і проводити гідрування-дегідрування зразків при тисках водню до 10 МПа і температурах від кімнатної до 1200°C.

XPS-спектри внутрішніх $O1s$ -, $Mg2p$ - і $Mg2s$ -електронів у гідриді MgH_2 , що був отриманий

методом ГГФ та РМС, виконували на електронному спектрометрі ЕС-2401. Спектри збуджували $K\alpha$ -випромінюванням рентгенівської трубки з Mg анодом. В якості еталону вибирали положення $C1s$ -лінії від вуглеводневих домішок, що адсорбовані на поверхні зразків. Під час експерименту енергетичне положення максимуму лінії від вуглеводневих адсорбентів покладали рівним 285 еВ. Всі дослідження проводили в камері електронного спектрометра при залишковому тиску $(1-2)\times 10^{-7}$ Па.

Результати. Як засвідчив рентгенофазовий аналіз, всі виготовлені зразки виявились композитами, у складі яких, окрім основної гідридної фази MgH_2 , присутня фаза металічного Mg. У складі зразка №1 виявлено невелику кількість фази MgO (рис. 1, а-с).



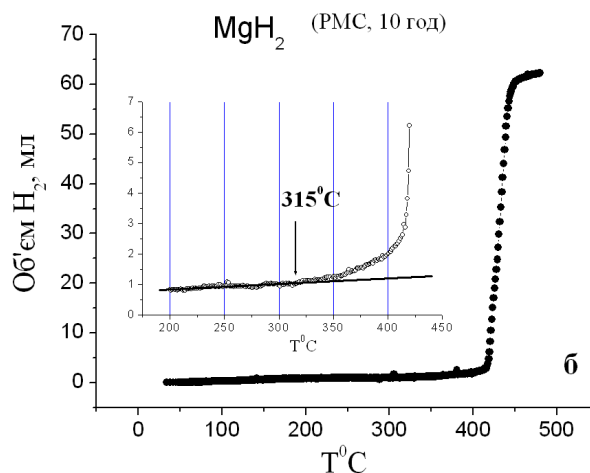
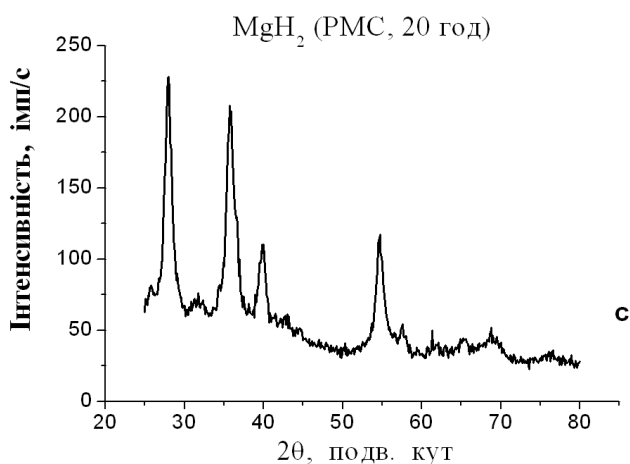


Рис. 1. Дифракційний спектр: а – від зразка №1; б – від зразка №2; с – від зразка №3.

Як відомо, термічна стійкість металогідриду визначається за температурою початку його розкладу, яка, в свою чергу, залежить від тиску водню в реакторі і швидкості нагрівання зразка. Для визначення термічної стійкості гідридних фаз композитів (зразу після виготовлення) отримували їх ізобари десорбції водню, які представлено на рис. 2, а-с. Всі ізобари отримані при нормальному тиску водню в реакторі (0,1 МПа). Швидкість нагрівання становила від 1 до 3 град/хв. Як видно з наведених на рис. 2 ізобар, температура початку виділення водню з гідридної фази MgH₂ (ГГФ) становить близько 340⁰С, а з гідридних фаз MgH₂ (РМС, 10 год) та MgH₂ (РМС, 20 год) – 315⁰С і 288⁰С відповідно.

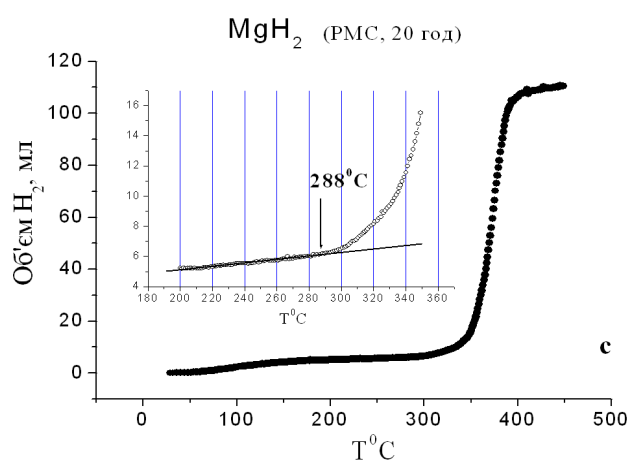
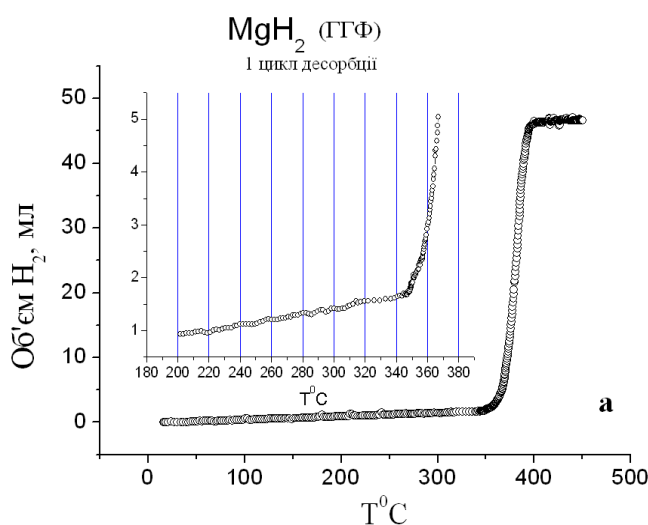


Рис. 2. Ізобари десорбції водню з гідридної фази MgH₂: а – ГГФ; б – РМС, 10 год; с – РМС, 20 год.



Порівняння наведених температур початку десорбції водню (які практично можна вважати за температури початку розкладу вказаних гідридних фаз, враховуючи досить низьку швидкість нагріву зразків) вказує на те, що гідридна фаза MgH₂, яка отримана прямим гідруванням із газової фази і після отримання не мала контакту з повітрям, володіє більш високою термічною стійкістю в порівнянні з гідридними фазами MgH₂, що отримані методом РМС і після отримання мали контакт з повітрям протягом 5 годин. Найменшою термічною стійкістю володіє гідридна фаза MgH₂, яка отримана помелом магнію в кульовому млині в атмосфері водню протягом 20 годин.

Для вивчення впливу витримки на повітрі на термічну стійкість гідридних фаз композитів було досліджено ізобари десорбції водню зі зразків №1, №2, №3, які після синтезу мали контакт із повітрям протягом 10 діб. Ізобари наведено на рис. 3, а-с. З наведених кривих десорбції водню можна побачити, що температура початку десорбції і відповідно початку розкладу гідридних фаз MgH_2 (ГГФ), MgH_2 (РМС, 10 год), MgH_2 (РМС, 20 год) становить $440^\circ C$, $380^\circ C$ і $300^\circ C$ відповідно.

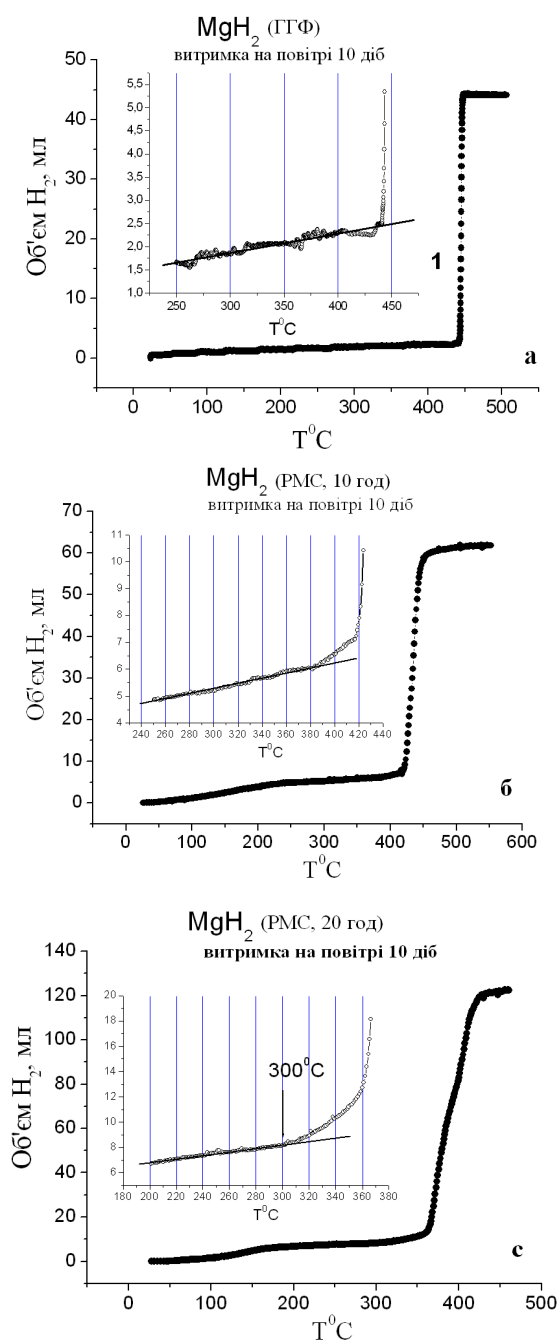
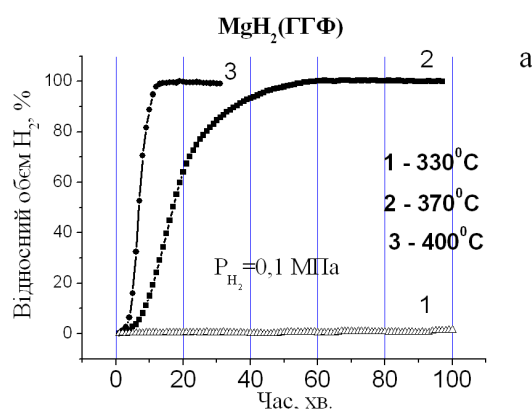


Рис. 3. Ізобара десорбції водню з гідридної фази MgH_2 після витримки на повітрі протягом 10 діб: а – ГГФ; б – РМС, 10 год; с – РМС, 20 год.

Порівнюючи ці температури з раніше визначеними температурами розкладу цих же гідридних фаз (рис. 2, а-с), можна констатувати, що однакова витримка на повітрі композитів, отриманих у різний спосіб (а при однаковому способі відрізняються і часом помелу), по-різному впливає на термічну стійкість їх гідридних фаз, але у всіх 3-х випадках приводить до підвищення температури початку десорбції водню: на $100^\circ C$ у фази MgH_2 (ГГФ), на 65 та $12^\circ C$ у фазах MgH_2 (РМС, 10 год) і MgH_2 (РМС, 20 год) відповідно. Найбільш чутливим до негативної дії атмосферного повітря виявляється гідрид MgH_2 (ГГФ), для якого максимальне підвищення температури початку десорбції водню можна спостерігати вже через 5-10 годин витримки на повітрі.

Слід звернути увагу і на суттєву різницю у збільшенні температури початку десорбції водню у випадку РМС, 10 год і РМС, 20 год. Із проведеного порівняння можна зробити висновок, що найменш чутливою до негативної дії повітря виявилась гідридна фаза MgH_2 (РМС, 20 год) з найбільшим часом помелу порошку Mg і, як результат, найбільшим ступенем його подрібнення (диспергування).

Після перших двох-трьох циклів дегідрування-гідрування у газовій фазі зразків трьох композитів (№1-3) останні з реактора нами не виймалися, і було досліджено кінетику процесу десорбції водню з їх гідридних фаз при постійному тиску водню в реакторі 0,1 МПа і при різних постійних температурах: $330^\circ C$, $370^\circ C$, $400^\circ C$ у випадку гідридної фази MgH_2 (ГГФ) і $330^\circ C$, $400^\circ C$ у випадку гідридних фаз MgH_2 (РМС, 10 год) та MgH_2 (РМС, 20 год). Отримані кінетичні криві наведено на рис. 4, а-с.



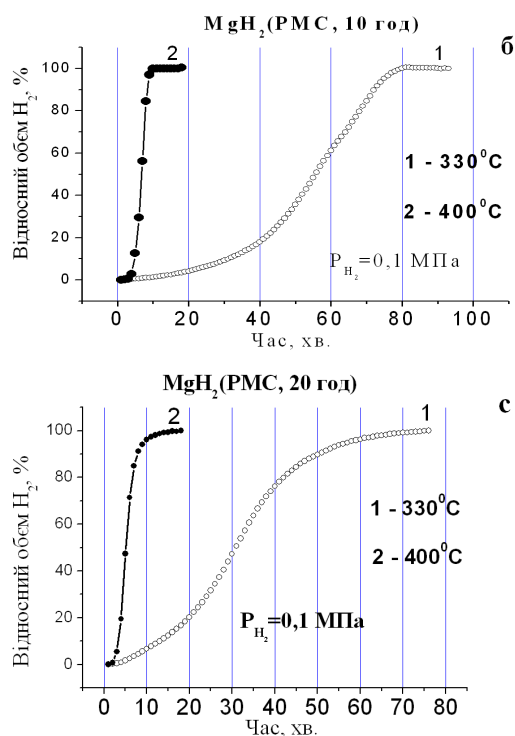


Рис. 4. Кінетичні криві десорбції водню з гідридної фази MgH_2 : а – ГГФ; б – РМС, 10 год; с – РМС, 20 год.

При температурі $400^\circ C$ досліджено також кінетику процесу десорбції водню з гідридної фази MgH_2 всіх композитів (№1-3) у випадку їх витримки на повітрі протягом 7 діб після синтезу. Результати цього експерименту у вигляді кінетичних кривих наведено на рис. 5. Отримані кінетичні криві дозволили для кожної гідридної фази і постійної температури встановити час десорбції половини ($t_{1/2}$) і повної кількості водню (t_n), що містився в даній гідридній фазі (див. табл. 1). З аналізу наведених даних видно, що спосіб отримання гідриду MgH_2 , від якого залежать багато властивостей кінцевого продукту, суттєво впливає на кінетику процесу десорбції водню. Цей вплив найбільш помітно виявляється при більш низьких температурах дослідження кінетики процесу десорбції водню. Так, час напіврозкладу гідридної фази MgH_2 (ГГФ) при температурі $330^\circ C$ складає більше 600 хвилин, а гідридної фази MgH_2 (РМС, 20 год) – 31 хвилину.

Таблиця 1. Час (у хвилинах) десорбції половини ($t_{1/2}$) та повної кількості водню (t_n) з гідридної фази MgH_2 композитів при температурах $330^\circ C$, $370^\circ C$, $400^\circ C$.

Зразок	330°C		370°C		400°C		400°C, витримка на повітрі 7 діб	
	$t_{1/2}$	t_n	$t_{1/2}$	t_n	$t_{1/2}$	t_n	$t_{1/2}$	t_n
MgH_2 (ГГФ)	Більше 600 хв	Не вимір.	17	60	6,5	13	Десорбція відсутня	Десорбція відсутня
MgH_2 (РМС, 10 год)	55	80	–	–	6,5	11	15	40
MgH_2 (РМС, 20 год)	31	76	–	–	5	16	6	18

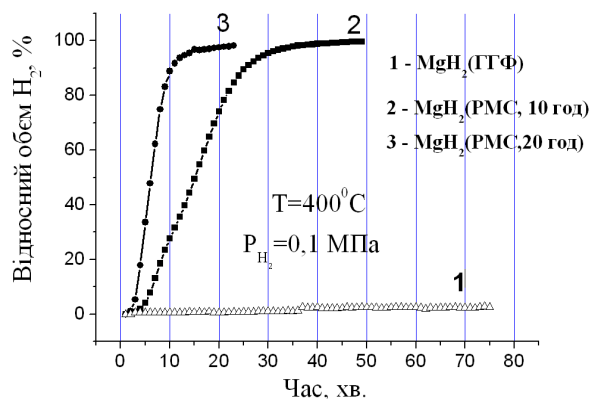


Рис. 5. Кінетичні криві десорбції водню з гідридної фази MgH_2 : 1 – ГГФ; 2 – РМС, 10 год; 3 – РМС, 20 год при температурі $400^\circ C$ після витримки на повітрі 7 діб.)

З рис. 5 і таблиці 1 добре видно, що витримка на повітрі протягом 7 діб по-різному впливає на кінетику десорбції водню з гідридних фаз: десорбція водню при температурі $400^\circ C$ з гідридної фази MgH_2 (ГГФ) практично не спостерігається, у випадку MgH_2 (РМС, 10 год) та MgH_2 (РМС, 20 год) вона відбувається з непоганою швидкістю (половина всього водню десорбується за 15 і 6 хвилин відповідно). Для порівняння зазначимо, що за рахунок витримки на повітрі час десорбції половини всього водню із вказаних фаз збільшився відповідно на 8,5 і 1 хвилину. Таким чином, отриманий методом РМС гідрид магнію виявився найбільш стійким до дії атмосферного повітря в порівнянні з гідридом магнію, який отримано методом ГГФ і який виявився дуже чутливим до дії повітря, що привела до падіння швидкості десорбції водню при температурі $400^\circ C$ практично до нуля (в той час, як без витримки на повітрі десорбція половини всього водню при цій же температурі $400^\circ C$ з цього ж гідриду відбувалася всього за 6,5 хвилин. Отже, спосіб отримання гідридної фази композитів і витримка на повітрі суттєво впливають на їх термічну стійкість і кінетику процесів гідрування-дегідрування. Проте механізм вказаного впливу, як і роль у ньому поверхні гідриду, все ще недостатньо вивчені.

Дослідження механізму впливу поверхні на термічну стійкість і кінетику процесів десорбції-ресорбції водню з гідридної фази MgH_2 композитів здійснювали методом XPS. Відомо, що вуглець- і кисеньвміщуючі структури, котрі адсорбовані на поверхні сплаву, можуть блокувати каталітично-активні центри та перешкоджати дисоціативній хемосорбції водню [21], суттєво впливати на кінетику процесів сорбції-десорбції водню з металогідридів, їх термічну стійкість. У роботах В.Д. Добровольського та ін. [22–25] з аналізу XPS-спектрів внутрішніх $O1s$ -електронів встановлена кореляція між температурою активації сполук та типом кисеньвміщуючих структур, адсорбованих на поверхні, і запропонована фізична модель, котра дозволяє пояснити механізм активації сплавів складу AB , AB_2 і AB_3 не тільки з точки зору ступеня проникності їх поверхневого оксидного шару для молекулярного водню (тобто на основі сегрегаційної моделі [26]), але й можливості його дисоціації тільки у приповерхневому шарі на поверхні сплаву. Згідно цієї моделі термічної активації гідридоутворюючих сплавів [25], на початковій стадії, котра обмежує поглинання водню (тобто його дисоціативну хемосорбцію на поверхні сплаву, яка протягом довгого часу знаходилась на повітрі), забруднення поверхні каталітично шкідливими речовинами може відігравати першорядне значення. Іншими словами, потрібно досягнути порівняно високої активності оксиду на поверхні сплаву для проходження реакції розкладу молекулярного водню або його рекомбінації відповідно при гідруванні або дегідруванні сплаву. Цей факт підтверджується експериментальними результатами [27], котрі вказують на "пом'якшення" умов активації сплаву завдяки присутності на його поверхні вторинних оксидних фаз.

Отже, відзначене нами підвищення температури розкладу і термічної стійкості гідридної фази MgH_2 (ГГФ), яка після отримання мала контакт з повітрям (10 діб), на наш погляд, може бути обумовлене взаємодією вуглець- та кисеньвміщуючих груп, а також гідроксильних груп та вологи повітря з поверхнею часток цієї гідридної

фази [28]. Вказані групи вважаються каталітичними ядами, які інгібують процес рекомбінації атомів водню на поверхні гідридної фази і суттєво гальмують її розклад. Саме суттєвим отруєнням вказаними каталітичними ядами поверхні часток гідридної фази MgH_2 (ГГФ) при її контакті з повітрям можна пояснити відмічене раніше підвищення температури її розкладу на $100^\circ C$. Чим менший ступінь отруєння поверхні часток гідриду за певний час витримки на повітрі, тим менше підвищення температури початку десорбції з нього водню і температури початку його розкладу при нагріванні можна очікувати, виходячи з нашої моделі. У випадку MgH_2 (РМС, 20 год), витримка якої на повітрі (10 діб) привела до підвищення температури її розкладу всього на $12^\circ C$, слід очікувати на поверхні часток цієї фази значно меншої кількості адсорбату. Отримані $O1s$ -спектри від зразків гідриду MgH_2 (РМС, 20 год) показують присутність значно меншої кількості адсорбованих кисеньвміщуючих груп атомів у порівнянні зі зразком гідриду MgH (ГГФ) (рис. 6). Про це свідчить менше відношення інтенсивностей двох піків, що відповідають адсорбованому (пік "a" з енергією 532 eV) та хімічно зв'язаному (пік "b" з енергією 530 eV) кисню на $O1s$ -спектрі MgH_2 (РМС) (крива 2 на рис. 6), в порівнянні з відношенням тих же піків на спектрі MgH_2 (ГГФ) (крива 1 на рис. 6). Аналіз РФС-спектрів внутрішніх $Mg2p$ -і $Mg2s$ -електронів від зразків гідридів MgH_2 , отриманих різними способами, показав, що в межах похибки експерименту вони співпадають як за формою, так і за своїм положенням у шкалі енергій зв'язку. Це свідчить про практично однаковий зарядовий стан атомів магнію як на поверхні гідриду MgH_2 (ГГФ), так і на поверхні MgH_2 (РМС, 20 год), і дозволяє зробити висновок, що в обох випадках гідридів оксиди на їх поверхні близькі за ступенем іонності зв'язку $Me-O$, але, як на це вказують вищенаведені $O1s$ -спектри, володіють різною здатністю приєднувати і утримувати на своїй поверхні каталітично шкідливі забруднення, які можуть перешкоджати рекомбінації водню і тим самим суттєво погіршувати кінетику процесу його десорбції з гідриду магнію.

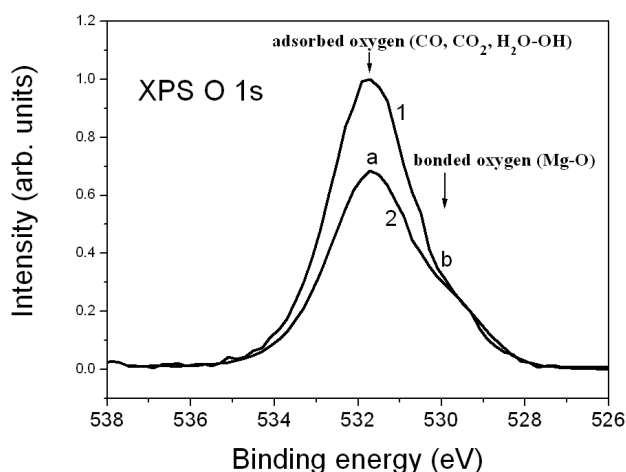


Рис. 6. Рентгенівські фотоелектронні O1s-спектри від зразків: 1 – MgH_2 (ГГФ); 2 – MgH_2 (РМС, 20 год).

Висновки. Спосіб отримання гідриду MgH_2 суттєво впливає на кінетику процесу десорбції водню і найбільш помітно виявляється при низьких температурах. Найбільш чутливим до дії атмосферного повітря виявляється гідрид MgH_2 (ГГФ). Найбільш стійкою до негативної дії повітря виявився MgH_2 (РМС, 20 год). Зі збільшенням часу помелу і ступеня механічного диспергування порошку Mg зменшується погіршення кінетики і підвищення температури початку десорбції водню з гідридної фази MgH_2 композиту внаслідок дії на нього повітря. Досліджено механізм впливу поверхні на термічну стійкість і кінетику десорбції-ресорбції водню з гідридної фази MgH_2 : чим менший ступінь отруєння поверхні часток гідриду за певний час витримки на повітрі, тим менше підвищення температури початку десорбції з нього водню і температури початку його розкладу при нагріванні в стандартних умовах ($P_{H_2} = 0,1$ МПа) можна очікувати. XPS-спектри від зразків гідридів MgH_2 (ГГФ і РМС) засвідчили, що оксиди, утворені на поверхні різних MgH_2 , близькі за ступенем іонності зв'язку Me–O, але володіють різною здатністю приєднувати і утримувати на своїй поверхні каталітично шкідливі забруднення.

1. Zaluska L., Zaluski A., Strom-Olsen J.O. Nanocrystalline magnesium for hydrogen storage // *J. Alloys Compd.* – 1999. – 288. – P. 217–225.

2. Liang G., Huot J., Boily S. Catalytic effect of transition metals on hydrogen sorption in nanocrystalline ball milled MgH_2 – Tm (Tm=Ti, V, Mn, Fe, Ni) systems // *J. Alloys Compd.* – 1999. – 292. – P. 247–252.

3. Huot J., Liang G., Schulz R. Mechanically alloyed metal hydride systems, Structure of nanocomposite metal hydrides // *Appl. Phys.* – 2001. – A 72. – P. 187–195.

4. Hugg P.-A., Dornheim M., Klassen T. Thermal stability of nanocrystalline magnesium for hydrogen storage // *J. Alloys Compd.* – 2005. – 404–406. – P. 499–502.

5. Ming Au. Hydrogen storage properties of magnesium based nanostructured composite materials // *Mater. Sci. Eng.* – 2005. – B. 117. – P. 37–44.

6. Добровольський В.Д., Єршова О.Г., Солонін Ю.М., Хижун О.Ю. Механохімічний синтез матеріалів-сорбентів водню. Монографія "Фундаментальні проблеми водневої енергетики". – Київ: видавництво КІМ. – 2010. – С. 218–244.

7. Milanese C., Girella A., Bruni G., Berbeni V., Cofrancesco P., Marini A., Villa M., Matteazzi P. Hydrogen storage in magnesium-metal mixtures: Reversibility, kinetic aspects & phase analysis // *J. of Alloy. Compd.* – 2008. – 465. – P. 396–405.

8. Aguey-Zinsou K.-F., Ares Fernandes J.R., Klassen T. Using MgO to improve the (de)hydriding properties of magnesium. – *Mater. Res. Bull.* – 2006. – 412. – P. 1118–1126.

9. Varin R.A., Czujko T., Chiu ChPulz., Wronski Z.S. Synthesis of nanocomposite hydrides for solid-state hydrogen storage by controlled mechanical milling techniques // *J. Alloys Compd.* – 2009. – 483. – P. 252–255.

10. Patah A., Takasaki A., Szmyd J.S. Influence of multiple oxide (Cr_2O_3/Nb_2O_5) addition on the sorption kinetics of MgH_2 // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2009. – 34. – P. 3032–3037.

11. Sabitu S.T., Gall G., Goudy A.J. Effect of TiH_2 and Mg_2Ni additives on the hydrogen storage properties of magnesium hydride // *J. Alloys Compd.* – 2010. – 499. – P. 35–38.

12. Ma L.P., Kang X.D., Dai H.B., Liang Y., Fang Z.Z., Wang P.J. Superior catalytic effect of TiF_3 over $TiCl_3$ in improving the hydrogen sorption kinetics of MgH_2 : Catalytic role of fluorine anion. – *Acta Mater.* – 2009. – 57. – P. 2250–2258.

13. Shahi Rohit P., Tiwari Anand R., Shaz M.A., Srivastava O.N. Studies on de/rehydrogenation characteristics of nanocrystalline MgH_2 co-catalyzed with Ti, Fe and Ni // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2013. – 38. – P. 2778–2784.

14. Ivanov E., Konstanchuk I., Stepanov A., Boldyrev V. Magnesium mechanical alloys for hydrogen storage // *J. Less-Common Met.* – 1987. – 131. – P. 25–29.

15. Huang Z.G., Guo Z.P., Calka A. Effects of carbon black, graphite and carbon nanotube additives on hydrogen storage properties of magnesium // *J. Alloys Compd.* – 2007. – 427. – P. 94–100.

16. Bystrzycki J., Czujko T., Varin R.A. Processing by controlled mechanical milling of nanocomposite powders Mg+X (X=Co, Cr, Mo, V, Y, Zr) and their hydrogenation properties // *J. Alloys Compd.* – 2005. – 404–406. – P. 507–510.

17. Ershova O.G., Dobrovolsky V.D., Solonin Y.M., Khyzhun O.Y., Koval A.Y. Influence of Ti, Mn, Fe, Ni addition upon thermal stability & decomposition temperature of the MgH_2 phase of alloys synthesized by reactive mechanical alloys // *J. Alloys Compd.* – 2008. – 464. – P. 212–218.

18. Ershova O., Dobrovolsky V., Solonin Yu. About manner and mechanisms of reduction of thermal firmness of Mg,

Ti, Y- based mechanical alloys, Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems (fourth ed. NATO Science for Peace and Security Programme) Springer. – 2008. – P. 429–436.

19. Ershova O., Dobrovolsky V., Solonin Yu. Thermal stability and hydrogen sorption properties of the MgH₂ hydride derived by the reactive milling of the Mg +10% wt. Ti mixture, Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems (fourth ed. NATO Science for Peace and Security Programme) Springer. – 2008. – P. 467–472.

20. Zhou C., Fang Z.Z., Lu J., Luo X., Ren C., Fan P., Ren Y., Zhang X. Thermodynamic Destabilization of Magnesium Hydride Using Mg-Based Solid Solution // J. Phys.Chem. – 2014. – 118. – P. 11526–11535.

21. Крейсберг В.Л., Тончиева К.В., Лошинов А.Ю. Взаимодействие водорода с окисью гольмия // Кинетика и катализ. – 1973. – Т. 14. – Вып. 4. – С. 1065–1067.

22. Dobrovolsky V.D., Yendzheevskaya S.N., Sinelnichenko A.K., Skorokhod V.V., Khizhun O.Yu. Analysis of the surface condition of Ti₄Fe₂O_x, Int. // J. Hydrogen Energy. – 1996. – Vol. 21. – No. 11/12. – P. 1061–1064.

23. Dobrovolsky V.D., Solonin Yu.M., Skorokhod V.V., Khizhun O.Yu. XPS and transmission electron microscopy of the multicomponent hydride-forming alloys for electrochemical

applications // J. Alloys Comp. – 1997. – Vol. 253–254. – P. 488–491.

24. Dobrovolsky V.D., Solonin Yu.M., Skorokhod V.V., Khizhun O.Yu. XPS and transmission electron microscopy of the multicomponent hydride-forming alloys // Int. J. Hydrogen Energy. – 1999. – Vol. 24. – P. 195–201.

25. Добровольский В.Д., Ендржеевская С.Н., Синельниченко А.К., Скороход В.В. Термическая активация порошковых гидридообразующих сплавов на основе интерметаллида TiFe // Порошковая металлургия. – 1997. – № 9/10. – С. 94–102.

26. Schlapbach L., Riesterer T. The activation of FeTi for hydrogen absorption // J. Appl. Phys. A. – 1983. – Vol. 32. – P. 169–182.

27. Яртысь В.А., Завалий И.Ю., Лотоцкий М.В. Абсорбенты водорода низкого давления на основе модифицированных оксидными добавками сплавов Zr–V и Zr–V–Fe // Коорд. Химия. – 1992. – Т. 18. – № 4. – С. 409–423.

28. Єршова О.Г., Добровольський В.Д., Хижун О.Ю., Солонін Ю.М. XPS і TDS дослідження механізму впливу поверхні і легуючої домішки титану на термічну стійкість і кінетику процесів десорбції водню з гідридної фази композитів, отриманих різними способами // Фізика і хімія твердого тіла. – 2011. – Т. 12. – № 4. – С. 1044–1051.

УДК 621.311

М.М.Кузнєцов, канд.техн.наук (Ін-т відновлюваної енергетики, Київ)

Вплив напівпровідникових перетворювачів відновлюваних джерел енергії на параметри якості електроенергії мережі

В статті наведені особливості напівпровідникових перетворювачів електроенергії сонячних та вітрових станцій та проаналізовані чинники впливу на параметри якості електроенергії мережі, що дозволяє повніше оцінити вплив станцій відновлюваної енергетики на енергосистему. Проаналізовані чинники розділені на детерміновані та хаотичні, аналіз їх впливу на мережу для одиничних перетворювачів у нормальних умовах показує, що параметри якості електроенергії залишаються в допустимих нормативними вимогами межах. Проте сумарні впливи хаотичних факторів в умовах реальної енергосистеми можуть суттєво зрости, що потребує подальших досліджень.

Ключові слова: енергосистема, вітрова електростанція, сонячна електростанція, напівпровідникові перетворювачі електроенергії, дестабілізуючі чинники.

В статье приведены особенности полупроводниковых преобразователей электроэнергии солнечных и ветровых станций и проанализированы факторы влияния на параметры качества электроэнергии сети, что позволяет полнее оценить влияние станций возобновляемой энергетики на энергосистему. Проанализированные факторы разделены на детерминированные и хаотические, анализ их влияния на сеть для единичных преобразователей в нормальных условиях показывает, что параметры качества электроэнергии остаются в допустимых нормативными документами пределах. Однако суммарные влияния хаотических факторов в условиях реальной энергосистемы могут существенно возрасти, что требует дальнейших исследований.

Ключевые слова: энергосистема, ветровая электростанция, солнечная электростанция, полупроводниковые преобразователи электроэнергии, дестабилизирующие факторы.

© М.М.Кузнєцов, 2015