



**ЗАВАЛІЙ  
Ігор Юліанович** –  
член-кореспондент НАН  
України, завідувач відділу  
водневих технологій та  
матеріалів альтернативної  
енергетики Фізико-механічного  
інституту імені Г.В. Карпенка  
НАН України

## РОЗРОБЛЕННЯ НОВИХ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ ПОТРЕБ ВОДНЕВОЇ ЕНЕРГЕТИКИ Стенограма доповіді на засіданні Президії НАН України 2 листопада 2022 року

*У доповіді наведено найважливіші результати фундаментальних та прикладних досліджень, проведених у Фізико-механічному інституті імені Г.В. Карпенка НАН України, завдяки яким в Україні створено науково-технічну базу для розроблення сучасних функціональних матеріалів для акумулювання і генерування водню та конструкційних матеріалів для інтерконектів паливних комірок, а також пристроїв для постачання водню у відповідних автономних джерелах енергії.*

Шановний Анатолію Глібовичу!  
Шановні колеги!

Дозвольте представити до вашої уваги доповідь про розроблення нових функціональних матеріалів для потреб водневої енергетики. Роботи виконано у Фізико-механічному інституті імені Г.В. Карпенка НАН України у співпраці з іншими профільними академічними установами (Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича, Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського, Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля, ННЦ «Харківський фізико-технічний інститут»), Львівським національним університетом імені Івана Франка, а також разом із зарубіжними партнерами.

Актуальність тематики визначається тим, що водень є одним з найперспективніших альтернативних видів палива майбутнього. Його використання не збільшує забруднення довкілля викидами діоксиду вуглецю (єдиним продуктом спалювання водню є вода) і при цьому нівелює залежність економіки від запасів вуглеводнів, які постійно зменшуються. Водень має великий потенціал для використання в енергетичній, транспортній та інших галузях економіки. У поєднанні з відновлюваними джерелами енергії він дає можливість створювати як коротко-, так і довгострокові запаси енергії в автономних енергосистемах, сприяючи цим подоланню бар'єрів, пов'язаних з перерив-

частим характером надходження енергії від вітру чи сонця.

Крім того, що водень є екологічно чистим і ефективним енергоносієм, він має високу теплотвірну здатність (142 МДж/кг), яка більш як удвічі перевищує теплотвірну здатність викопних видів палива, таких як метан, пропан, етанол, бензин, дизель та ін.

Завдяки властивостям  $H_2$  воднева енергетика стала сьогодні одним із панівних трендів у розвинених країнах світу, особливо в контексті концепції Європейського зеленого курсу (European Green Deal) з декарбонізації промисловості, транспорту, комунального господарства, будівництва. Європейський Союз та деякі інші держави вже прийняли національні водневі стратегії, в яких прописано план дій зі створення водневої енергетики.

Яка ж ситуація з розвитком водневої енергетики в Україні? До початку широкомасштабної воєнної агресії РФ її можна було характеризувати як відносно непогану, адже протягом багатьох років у нашій країні діяли різні програми з підтримки досліджень і впровадженнь у водневій галузі. Насамперед слід згадати цільову комплексну програму наукових досліджень НАН України «Фундаментальні аспекти відновлювано-водневої енергетики та паливно-комірчаних технологій», гранти і проекти, що виконувалися в рамках програми НАТО «Партнерство заради миру», за підтримки Національного фонду досліджень України, а також плідну діяльність громадської асоціації «Українська воднева рада». Звісно, війна зараз усе ускладнила.

Загалом розвиток водневої енергетики передбачає впровадження різних ефективних процесів на стадіях одержання водню, його зберігання, транспортування та використання (спалювання). Спочатку більш детально зупинимося на проблемі зберігання водню.

Зберігати водень можна в різних фізичних станах: стисненому (у балонах, розрахованих на тиск від 150 до 600 атм), рідкому (у криогенних резервуарах), а також у хімічно зв'язаному стані з використанням так званих металогідридів. При цьому стиснений водень має об'ємну

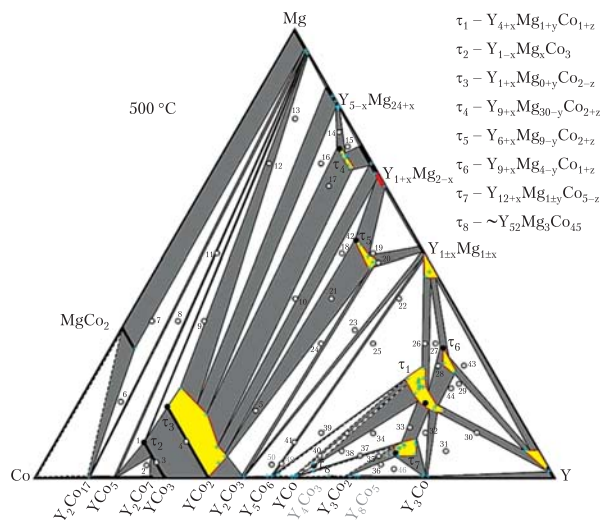
густину системи до 40 г/л, рідкий водень — до 70 г/л, а сполуки водню з металами або інтерметалічними сполуками можуть мати об'ємну густину системи до 150 г/л. Інтерметалічні сполуки, в яких водень перебуває у зв'язаному стані, мають менший об'єм, що дуже важливо, зокрема для розвитку водневого транспорту. Для ілюстрації наведу такий приклад. Щоб автомобіль, оснащений водневим двигуном, зміг подолати відстань у 400 км, необхідно витратити 110 л стисненого до 200 атм водню, або 57 л рідкого водню, або всього 26 л  $H_2$ , який зберігається в інтерметалічній системі  $Mg_2FeH_5$ .

Найбільш авторитетною зі світових організацій, які розробляють вимоги до матеріалів, що акумулюють водень, є Міністерство енергетики США (United States Department of Energy). Згідно з ними, воденьакумулювальні матеріали повинні мати такі основні характеристики: вагова частка H у системі — не менше 6 % мас.; об'ємна густина системи — більш як 65 г/л; час заряду системи — 1–10 хв; температура виділення водню — менша за 150 °С.

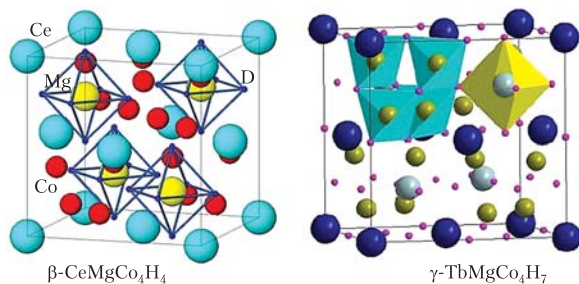
У таблиці для порівняння наведено деякі параметри різних матеріалів для твердофазного зберігання водню. Як можна бачити, гідриди інтерметалічних сполук мають найменшу ємність за воднем (2 % ваг.), гідрид магнію — середню (7,6 % ваг.), а найбільшу — так звані комплексні гідриди (від 10 до 20 % ваг.). Проте комплексні гідриди є повністю або частково незворотними, тобто не можуть працювати ци-

#### Порівняння матеріалів для твердофазного зберігання водню

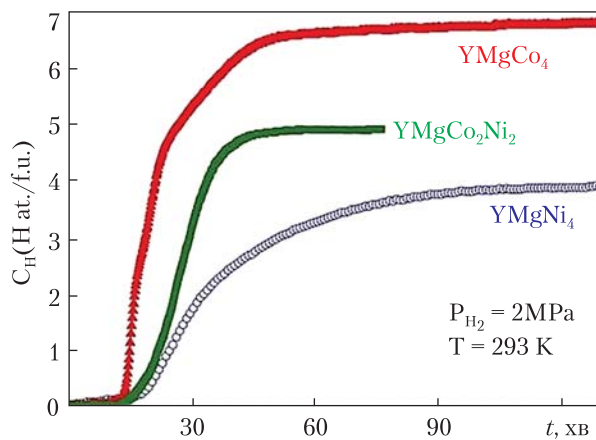
Матеріал	Гравіметрична ємність, % ваг. H	$T_{des}$ , °С	Зворотність
IMCH	2	r. t.	повна
$MgH_2$	7,6	>300	повна
$AlH_3$	10	~150	немає
$LiBH_4$	18,5	>400	немає
$NaBH_4$	10,8	>400	немає
$Be(BH_4)_2$	20,7	—	—
$Mg(BH_4)_2$	14,9	>250	часткова
$Ca(BH_4)_2$	11,6	>350	часткова



**Рис. 1.** Ізотермічний переріз системи Y–Mg–Co (T = 500 °C) [1]



**Рис. 2.** Кристалічні структури двох типів гідридів:  $\beta$ -CeMgCo<sub>4</sub>H<sub>4</sub> і  $\gamma$ -TbMgCo<sub>4</sub>H<sub>7</sub> [2]



**Рис. 3.** Зміна воденьсорбційних властивостей YMgNi<sub>4</sub> із заміною атомів Ni на атоми Co

клічно, абсорбуючи і десорбуючи водень. Тому гідрид магнію та гідриди інтерметалічних сполук, попри не дуже високий ваговий вміст H<sub>2</sub> останніх, на сьогодні є оптимальними матеріалами для стаціонарного зберігання водню. Дослідження цих сполук — один з головних напрямів роботи науковців Фізико-механічного інституту імені Г.В. Карпенка НАН України.

Серед переваг гідриду магнію, крім високого вагового вмісту водню і зворотності абсорбції-десорбції, є нетоксичність матеріалу, а також його низька собівартість — \$3,56 за 1 кг, відповідно вартість отриманого водню становить приблизно \$0,05 за 1 г. Серед недоліків — низька швидкість та високі температури абсорбції-десорбції, низька циклічна стійкість та складний процес активації. Тому ми розробляємо різні методи поліпшення воденьсорбційних характеристик Mg, такі як змінення його мікроструктури (зменшення розмірів зерен або створення дефектів), додавання каталізаторів, синтез нових сполук та їх структурна модифікація.

Насамперед за напрямом гідридного матеріалознавства ми вивчали воденьакумулювальні властивості інтерметалічних сполук у системах з рідкісноземельними металами. Ми дослідили діаграму стану потрійної системи Y–Mg–Co (рис. 1) [1]. Ці роботи розпочалися в нашому Інституті ще наприкінці 1980-х років, і тепер ми їх продовжуємо у співпраці з Львівським національним університетом імені Івана Франка, в якому відома у світі львівська кристалохімічна школа спеціалізується на визначенні кристалічної структури нових інтерметалічних сполук. Далі ми вибираємо сполуки, які за складом можуть бути ефективними поглиначами водню, і вивчаємо їх воденьсорбційні властивості.

Зокрема, нами було вперше досліджено вплив кобальту на воденьсорбційні властивості сполук складу RMg(Ni,Co)<sub>4</sub>, встановлено кристалічні структури двох типів гідридів —  $\beta$ -CeMgCo<sub>4</sub>H<sub>4</sub> і  $\gamma$ -TbMgCo<sub>4</sub>H<sub>7</sub> — і визначено в них положення атомів водню (рис. 2) [2]. Ці дослідження ми проводимо в рамках міжнародного співробітництва, оскільки для них

потрібен нейтроннографічний аналіз, який дозволяє точно встановити, в яких пустотах кристалічної ґратки міститься дейтерій, а це, у свою чергу, дає змогу прогнозувати властивості сполуки. Наприклад, якщо в системі  $\text{YMgNi}_4$  повністю замінити нікель на кобальт, її водень-сорбційна ємність зростає в 1,74 раза (рис. 3).

Ці сполуки запропоновано як ефективні електродні матеріали для нікель-металогідридних батарей, у яких негативним електродом є металогідрид, що електрохімічно поглинає та виділяє водень.

Ще один напрям робіт у нашому Інституті — це створення нанокомпозитів на основі магнію для акумулювання й генерування водню. Вище я вже згадував, що серйозним недоліком гідриду  $\text{Mg}$  є те, що він виділяє й поглинає водень за відносно високої температури — понад  $300\text{ }^\circ\text{C}$ . Втім, якщо синтезувати композит на основі гідриду магнію і додати до нього певні каталізатори, можна, по-перше, поліпшити параметри абсорбції-десорбції водню, зокрема прискорити кінетику поглинання, а по-друге, знизити температуру та енергію активації десорбції водню.

Традиційно гідрид магнію одержують за температури  $350\text{ }^\circ\text{C}$  і тиску  $3\text{--}10\text{ МПа}$  з попередньою активацією. Однак, якщо використати механохімічний спосіб наводнення  $\text{Mg}$  [3, 4], температуру можна знизити до  $20\text{ }^\circ\text{C}$ , тиск — до  $2\text{--}3\text{ МПа}$ . При цьому значно скорочується час гідрування і немає потреби в проведенні активації.

За результатами наших досліджень було встановлено, що додавання до магнію деяких інтерметалічних сполук завдяки їх каталітичному впливу дає змогу майже вдвічі знизити температуру сорбції-десорбції водню — до  $190\text{ }^\circ\text{C}$  (рис. 4). Це наближає нас до виконання зазначених вище вимог Міністерства енергетики США до водень-акумулювальних матеріалів, за якими, нагадаю, температура виділення водню має бути меншою за  $150\text{ }^\circ\text{C}$ . Додавання вуглецю до системи запобігає спіканню композиту і значно підвищує циклічну стабільність матеріалу. Отже, ми запропонували склади потрібних композитів  $\text{Mg-IMC-C}$ , які можна

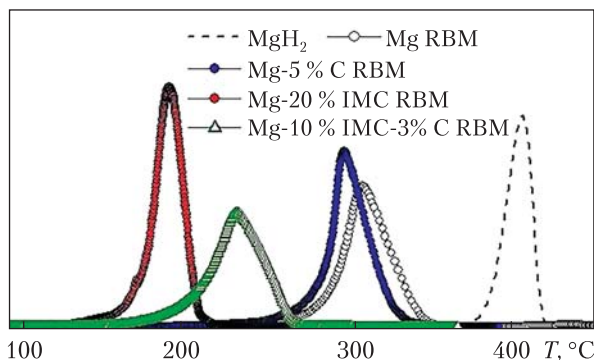


Рис. 4. Вплив добавок інтерметалічних сполук на змінення температури виділення водню



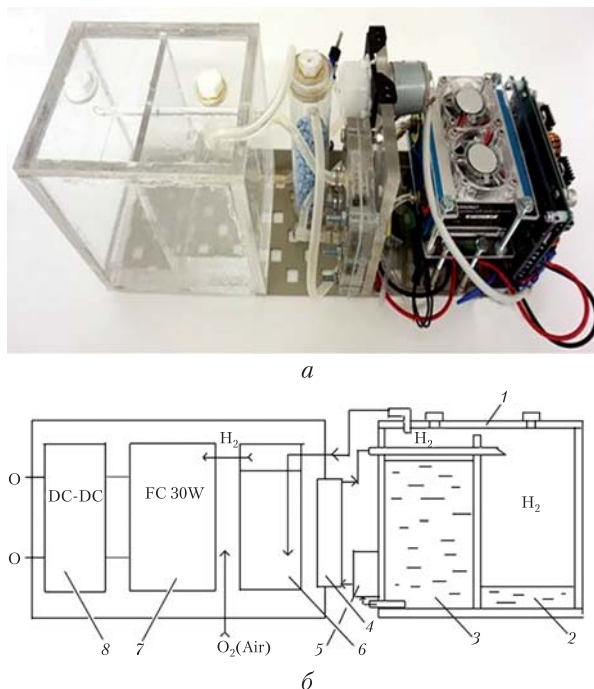
Рис. 5. Зразок металогідридного акумулятора водню

використовувати як дешеві та ефективні матеріали для акумулювання водню.

У нашому Інституті з використанням металогідридних матеріалів виготовлено кілька зразків акумуляторів водню та систем «джерело водню — компресор». На рис. 5 показано акумулятор водню, діючий зразок якого оснащено електронною системою керування, яка точно задає необхідну температуру нагрівання, кількість отриманого водню та регулює його подачу на паливні комірки.

Загалом це дуже важливий елемент ланцюжка, що може підвищити ефективність використання технологій зеленої енергетики, коли електрика, вироблена будь-яким альтернативним джерелом енергії, скажімо вітровим генератором, подається спочатку на електролізер, а далі отриманий електрохімічним способом водень накопичується в металогідридному акумуляторі. Потім, у потрібний момент,





**Рис. 6.** Зовнішній вигляд прототипу гідролізої установки, інтегрованої з паливною коміркою (а), та принципова схема пристрою автономного живлення (б): резервуар (1) з відпрацьованим (2) та свіжим (3) 10 % розчинами  $\text{NaBH}_4 + 5\% \text{NaOH}$ ; генератор водню гідролізного типу з Pt-каталізатором (4); перистальтичний насос (5); вологоуловлювач (6); стек паливних елементів (7); перетворювач-стабілізатор напруги та електронна система керування (8)

водень з акумулятора подається на паливну комірку і забезпечує тим самим можливість автономного живлення.

Ще один напрям, який не так давно почав розвиватися в Інституті, було започатковано завдяки участі наших співробітників у програмі НАТО «Наука заради миру». Це був проєкт «Портативне енергозабезпечення», спрямований на розроблення ефективних сплавів та гідридних матеріалів, а саме, сплавів на основі Al, композитів на основі гідриду магнію ( $\text{MgH}_2$ ) та боргідриду натрію ( $\text{NaBH}_4$ ) з каталітичними добавками для отримання водню завдяки їх взаємодії з водою. З боку України в проєкті брали участь Фізико-механічний інститут імені Г.В. Карпенка НАН України (співкерівник — І.Ю. Завалій), Інститут про-

блем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України (співкерівник — Ю.М. Солонін) та Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України (співкерівник — Ю.К. Пірський), а з боку НАТО — Інститут енергетичних технологій (Норвегія; керівник — V.A. Yartys). В рамках проєкту було проведено фізико-хімічні дослідження, пов'язані з вивченням впливу каталітичних добавок і наноструктурування матеріалів на виділення водню [5–7], а також на регулювання швидкості утворення водню та можливість зупинення процесу гідролізу за потреби.

Так, для отримання водню гідролізом розчину  $\text{NaBH}_4$  за реакцією

$\text{NaBH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{NaBO}_2 + 4\text{H}_2$  (10,8 % мас.) потрібен платиновий каталізатор. Ми запропонували замінити високовартісну платину каталізатором на основі нанопорошків системи Ni-Co, який має непогану кінетику виділення водню і є значно дешевшим.

У підсумку було створено пілотну версію надійного портативного джерела живлення на 30 Вт з високою щільністю енергії (рис. 6), а отримані результати узагальнено в колективній монографії, виданій англійською мовою [8]. Більше того, така портативна воденьгенерувальна система живлення паливної комірки відповідає вимогам НАТО до джерел автономного живлення військового призначення і забезпечує стабільне живлення протягом 8 год з однієї заправки (напруга — 12 В, сила струму — до 2,5 А, пікова потужність — 38 Вт, номінальна потужність — 30 Вт).

Ще один напрям, який розвивається в нашому Інституті, стосується систем спалювання водню, зокрема паливних комірок. Слід зазначити, що саме прорив у технологіях і матеріалах для паливних комірок та їх широке застосування актуалізували розроблення ефективних джерел постачання водню.

Для підвищення ефективності паливних комірок є два основні шляхи. По-перше, це створення нових матеріалів, які є каталізаторами анодних і катодних реакцій на електродах паливних комірок, а по-друге, це розроблення нових конструкційних матеріалів для компонен-

тів паливної комірки з підвищеними фізико-механічними характеристиками (міцність, електропровідність, жаро- і воднестійкість тощо).

У цьому плані пріоритетним завданням для нас було створення матеріалів з низькою густиною для інтерконектів, які в основному й визначають загальну масу паливної комірки. Виявляється, що хромисті феритні сталі, зокрема найпоширеніші сплави Stofe, такі як AISI 430, AISI 441, IT-11, мають істотні недоліки при використанні їх для інтерконектів — високу густину ( $8 \text{ г/см}^3$ ) і знехромлення матеріалу внаслідок дифузії хрому з інтерконектів при роботі в умовах високих температур.

У нашому Інституті під керівництвом професора Ореста Петровича Остаха у співпраці з Інститутом надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України та ННЦ «Харківський фізико-технічний інститут» проводяться дослідження з вивчення властивостей титанових матеріалів для застосування їх як конструкційного матеріалу для інтерконектів паливних комірок. Так, запатентовано матеріали, отримані спіканням суміші порошоків гідриду титану, карбиду титану і алюмінію та пресуванням їх на повітрі [9]. Ці матеріали на основі титану з відповідними покриттями характеризуються майже вдвічі меншою густиною ( $4,5 \text{ г/см}^3$ ), ніж традиційні сталі Stofe, підвищеними жаростійкістю та електропровідністю, а також відсутністю «хромової деградації».

Отже, у відділі водневих технологій та матеріалів альтернативної енергетики Фізико-ме-

ханічного інституту імені Г.В. Карпенка НАН України успішно розвиваються фундаментальні дослідження взаємозалежностей складу, структури та властивостей нових гідридотвірних інтерметалічних сполук, на основі яких розробляються ефективні матеріали для акумулювання водню та електродні матеріали. Показано, що механохімічний помел у середовищі водню є ефективним методом синтезу таких матеріалів на основі магнію. Розроблено нові ефективні воденьакумулювальні потрійні композити Mg-IMC-C з поліпшеними характеристиками: високою оборотною ємністю, високою швидкістю процесів сорбції-десорбції водню, підвищеною циклічною стабільністю. Показано, що гідроліз є ефективним методом генерування водню для живлення паливних комірок і дає змогу отримувати необхідну кількість  $\text{H}_2$  із заданою швидкістю. Перебіг гідролітичних реакцій боргідриду натрію залежить від багатьох факторів, проте визначальним чинником виступає ефективність каталізатора. Найбільш перспективними є каталізатори на основі нікелю і кобальту завдяки їх низькій собівартості та надійності. Створено пілотний зразок пристрою «генератор водню — паливна комірка». Запропоновано нові матеріали на основі титану для виготовлення полегшених інтерконектів високотемпературних паливних комірок.

Дякую за увагу!

*За матеріалами засідання  
підготувала О.О. Мележик*

## REFERENCES

1. Shtender V.V., Pavlyuk V.V., Zelinska O.Ya., Nitek W., Paul-Boncour V., Dmytriv G.S., Lasocha W., Zavalij I.Yu. The Y-Mg-Co ternary system: alloys synthesis, phase diagram at 500 C and crystal structure of the new compounds. *Journal of Alloys and Compounds*. 2020. **812**: 152072. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152072>
2. Verbovytskyy Yu., Oprysk V., Paul-Boncour V., Zavalij I., Berezovets V., Lyutyty P., Kosarchyn Yu. Solid gas and electrochemical hydrogenation of the selected alloys (R', R'')<sub>2-x</sub>Mg<sub>x</sub>Ni<sub>4-y</sub>Co<sub>y</sub> (R', R'' = Pr, Nd; x = 0.8–1.2; y = 0–2). *Journal of Alloys and Compounds*. 2021. **876**: 160155. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160155>
3. Berezovets V.V., Denys R.V., Zavalij I.Yu., Kosarchyn Yu.V. Effect of Ti-based nanosized additives on the hydrogen storage properties of MgH<sub>2</sub>. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2021. **47**(11): 7289–7298. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.03.019>
4. Patent Ukraine No. 110659. Zavalij I.Yu., Denis R.V., Berezovets V.V., Riabov A.B., Lyutyty P.Y. Method of increasing cyclic stability hydrogen absorption composite materials based on magnesium. Publ. 25.10.2016.
5. Berezovets V., Kytsya A., Zavalij I., Yartys V. Kinetics and mechanism of MgH<sub>2</sub> hydrolysis in MgCl<sub>2</sub> solutions. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2021. **46**(80): 40278–40293. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.09.249>
6. Verbovytskyy Yu.V., Berezovets V.V., Kytsya A.R., Zavalij I.Yu., Yartys V.A. Hydrogen generation by hydrolysis of MgH<sub>2</sub>. *Materials Science*. 2020. **56**(1): 1–14. <https://doi.org/10.1007/s11003-020-00390>
7. Kytsya A.R., Bazylyak L.I., Zavalij I.Y., Verbovytskyy Y.V., Zavalij P. Synthesis, structure and hydrogenation properties of Ni-Cu bimetallic nanoparticles. *Applied Nanoscience*. 2022. **12**: 1183–1190. <https://doi.org/10.1007/s13204-021-01742-6>
8. Yartys V., Solonin Yu., Zavalij I. *Hydrogen based energy storage: status and recent developments*. Lviv, Prostir-M, 2021. <https://doi.org/10.15407/materials2021>
9. Patent Ukraine No. 137888. Ostash O.P., Prihna T.O., Ivasyshyn A.D., Podhurska V.Ya., Basuk T.V., Vasyliiev O.D., Brodnikovskyy E.M. Material for manufacturing connection elements of the solid oxide fuel cells. Publ. 07.07.2021.

Ihor Yu. Zavalij

*Karpenko Physico-Mechanical Institute  
of the National Academy of Sciences of Ukraine, Lviv, Ukraine*

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9825-6922>

#### DEVELOPMENT OF NEW FUNCTIONAL MATERIALS FOR HYDROGEN ENERGY NEEDS

Transcript of scientific report at the meeting of the Presidium of NAS of Ukraine,  
November 2, 2022

The report presents the most important results of fundamental and applied research conducted at the Karpenko Physico-Mechanical Institute of the NAS of Ukraine, thanks to which a scientific and technical base was created in Ukraine for the development of modern functional materials for hydrogen accumulation and generation and structural materials for fuel cell interconnects, as well as devices for the supply of hydrogen in the corresponding autonomous energy sources.