**Звіт про науково-дослідну роботу: „**РОЗРОБКА ЕКОЛОГІЧНО ЧИСТИХ, ЕНЕРГООЩАДНИХ ВОДЕНЬ СОРБУЮЧИХ І ФОТОКАТАЛІТИЧНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ СПЛАВІВ І СПОЛУК Мg, ПЕРЕХІДНИХ ТА РІДКІСНО-ЗЕМЕЛЬНИХ ЕЛЕМЕНТІВ ДЛЯ ЇХ ВИКОРИСТАННЯ У ВОДНЕВІЙ ЕНЕРГЕТИЦІ ТА ХІМІЧНИХ ДЖЕРЕЛАХ СТРУМУ **"**

**Мета роботи** - покращення характеристик фотоанодів для підвищення ефективності перетворення енергії сонячного світла у хімічну енергію водню; підвищити стійкість металогідридних катодів при багаторазовому повторенні електрохімічного заряду-розряду в лужному електроліті, розробка фізико-хімічних принципів створення на основі сплавів і сполук Mg, Ті, Zr, Fе та РЗМ воденьсорбуючих матеріалів, що володіють комплексом необхідних властивостей для їх застосування в якості акумуляторів водню, катодів в лужних малогабаритних нікель-металогідридних акумуляторах та фото-електрохімічних накопичувачах водню.

Терміни виконання наукової роботи: початок І кв. 2011 р.

закінчення IV кв. 2014 р.

**Керівник роботи**: Солонін Юрій Михайлович, чл.-кор. НАНУ,(Email: solonin@ipms.kiev.ua )

**Скорочений зміст висновків рецензентів.**

Актуальність роботи визначається невпинним розширенням галузей застосування нових металогідридів, що пов’язано в першу чергу з можливістю їх застосування як сплавів-накопичувачів водню з наступним використанням водню в якості екологічно чистого палива. В роботі проведено удосконалення методик отримання нових функціональних водень-сорбуючих матеріалів, головним чином на основі Mg,Ті,РЗМ, та ретельно досліджено їх електронну структуру, термодинамічні, електрохімічні, кінетичні, сорбційні властивості методами РЕМ та мікрозондового аналізу, РФС, РАС, ТДС, рентгеноструктурного аналізу, диференційного термічного аналізу та ін. Вперше встановлено кореляцію особливостей електронної будови гідридних фаз, зокрема характеру переносу заряду від металу до водню в металогідридах, з їх стабільністю. Всі заплановані завдання авторами роботи виконані повністю, робота є завершеним дослідженням, проведеним на високому методичному рівні, а наведені в звіті результати стануть у нагоді при прогнозуванні властивостей нових функціональних матеріалів для водневої енергетики.

**Пропозиції про подальше використання результатів роботи.**

Результати роботи можуть бути використані для розробки рекомендацій щодо науково обгрунтованого керування термодинамічними та кінетичними властивостями гідридоутворюючих фаз на основі Мg, Ті, РЗМ, що формуються в матеріалах, які використовуються в якості воденьсорбуючих.

Дані про реєстрацію роботи: № 0111U002433

**РЕФЕРАТ**

**Мета роботи** - покращення характеристик фотоанодів для підвищення ефективності перетворення енергії сонячного світла у хімічну енергію водню; підвищити стійкість металогідридних катодів при багаторазовому повторенні електрохімічного заряду-розряду в лужному електроліті, розробка фізико-хімічних принципів створення на основі сплавів і сполук Mg, Ті, Zr, Fе та РЗМ воденьсорбуючих матеріалів, що володіють комплексом необхідних властивостей для їх застосування в якості акумуляторів водню, катодів в лужних малогабаритних нікель-металогідридних акумуляторах та фото-електрохімічних накопичувачах водню.

**Об’єкти дослідження** - гібридні фотоаноди на основі кремнієвого сонячного елементу та плівок ТiО2, фотоелектрохімічні комірки, електроди з водень сорбуючих сплавів типу АВ5: LаNi4,5Аl0,5 та МmNi4,зА1о,­2Мnо,5, гідридна фаза МgН2 з легуючими елементами (А1, Ті, Ni), багатокомпонентні високоентропійні сплави Ті-Zг-Сг-V-Fе-Ni, композиційні матеріали на основі сплавів цирконію.

**Методи дослідження** - рентгенівська фотоелектронна, термодесорбційна, рентгенівська абсорбційна, рентгенівська емісійна, оже-електронна спектроскопія; растрова електронна, трансмісійна електронна мікроскопія; мас-спектрометрія; високотемпературна дифрактометрія в реальному часі; потенціодинамічний поляризаційних кривих; фотоелектрохімічний, електрохімічний; адіабатична калориметрія; гальваностатичний дослідження зарядно-розрядних характеристик матеріалів, реактивне механічне сплавлення та інші.

Показано, що фотоаноди з більш розвиненою поверхнею мають дещо кращі характеристики, однак їх фотострум залишається у межах до 1 мА/см2, що відповідає ефективності до 1 %. Проведено легування ТіО2 вуглецем з використанням різних сполук: толуолу (С7Н8), СО2, ССI4, ацетилену (С2Н6). У жодному випадку покращення фотовластивостей досягнути не вдалося.

Встановлено, що стійкість сплаву при циклуванні визначається його корозійно-механічним руйнуванням. Залежно від складу сплаву, причина втрати ємності для електродів із ГРП сплавів була різною. Для кобальтвмісних сплавів вона полягала, в основному, у механічному розтріскуванні, в той час як для сплавів без Со, переважала корозія внаслідок розчинення елементів сплаву, особливо алюмінію.

Встановлено, що елементи Ті, Fе, Ni в якості легуючих добавок до магнію в кількості 10% ваг. дозволяють отримати такі воденьсорбційні та кінетичні характеристики гідридної фази MgH2 механічних сплавів- композитів, які забезпечують можливість їх практичного використання в стаціонарних акумуляторах водню.

В сплавах системи СгFеNiСuСоА1х (х=0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0) введення А1 призводить до утворення структури на основі ОЦК твердого розчину, яка існує сумісно з ГЦК структурою, а при концентрації х=3,0 реєструється тільки ОЦК твердий розчин.

Нікелеве і мідне нанопокриття не чинять суттєвого впливу як на перебіг процесу електрохімічного заряду/розряду, так і на перебіг абсорбції/десорбції водню в реакції газ-тверде тіло.

**Ключові слова:** ФОТОЕЛЕКТРОХІМІЧНА КОМІРКА, ГІБРИДНИЙ ФОТОАНОД, ДІОКСИД ТИТАНУ, КАТОДИ, ЦИКЛОСТІЙКІСТЬ, КІНЕТИКА, ВОДНЕВА ЄМНІСТЬ.

**Публікації**

Публікації у вітчизняних виданнях.

Щербакова Л.Г., Солонін С.М., Іванченко Л.А. (18) Вивчення взаємодії керамічних композиціонних матеріалів на металевому каркасі з фізіологічним розчином // Фізіко хімічна механіка матеріалів. 2012. - №9. - С.445-449.

Щербакова Л.Г., Іванченко Л.А. (18) , Пинчук Н.Д. (18) Исследование поведения биоматериалов «гидроксиапатит-стекло» в физиологичном растворе // Фізіко хімічна механіка матеріалів .- 2012. - №8. С. 450-454.

Лопатько К.Г. (НАУ), Афтандилянц Е.Г. (НАУ), Зауличный Я.В. (47), Карпец М.В., Щерецкий А.А. (НАУ) Структура и фазовые превращения наночастиц, полученных электроискровой обработкой гранул железа // Электрические контакты и электроды: - К. : Ин-т пробл. материаловедения НАН Украины. - 2012. - С. 125-140.

В.Швец (16),О.Галий, В.Лавренко (16), Ю.Солонін, Ю. Руденко (67) «Коррозионно­электрохимическое поведение гидридообразующего сплава системы Zг-Мn-Сг-Ni-А1 в зависимости от состава и времени окисления поверхности на воздухе» // Фізико-хімічна механіка матеріалів.- 2012.-т.2.,С. 410-414.

Б.І. Ільків, С.С. Петровська, О.О. Фоя, О.Ю Хижун, М.М. Перегіняк, Я.В. Зауличний. Взаємодія наночастинок аеросилу з високопористими вуглецевими матеріалами, отриманими внаслідок обгару. II. Зміна енергетичного розподілу валентних електронів нанокремнезему і активованого вуглецю внаслідок механо-хімічної обробки. // Фізика і хімія твердого тіла. - 2013. - Т. 14. № 1(2013) - С. 75-81.

Бондаренко Т.Н. Электронная структура некоторых промышленно важных (в том числе конструкционных) оксидных материалов, полученных по энергосберегающей технологии / Т.Н. Бондаренко, Б.І.Ільків / Ресурсозберігаючі технології виробництва та обробки тиском матеріалів у машинобудуванні. - 2013. - Т. 14, №1. - С. 221-226.

Єршова О.Г., Добровольський В.Д., Солонін Ю.М. Механічні сплави Мg-Ме (Ме= А1,Ті,Fе): дослідження воденьсорбційних властивостей, термічної стійкості та кінетики процесу десорбції водню. Фізика і хімія твердого тіла, (2013) т.14, № 1,с. 101 -107.

В.Д. Добровольський, О.Г. Єршова, Ю.М. Солонін, О.Ю. Хижун. Воденьсорбційні властивості і термічна стійкість механічного сплаву, отриманого помелом суміші порошків Мg + 10 % мас. ТіН2 + 10 % мас. Fе . Металлофизика и новейшие технологии , 2013, т. 35,№4,С.531 -544.

В.В. Скороход, Р.О. Морозова, О.В. Кондрашов, І.І. Тимофеева, О.Г. Єршова, М.А. Васильківська, О.О. Купріянова. Пат. 93530. Україна. МКП С01В 33/00. Спосіб очистки порошків кремнію за участю водню. Заявлено 25.03.2014; Опубл. 10.10.2014, Бюл. № 19.-4.

Л. Щербакова, М. Сподарик, А. Самелюк, Ю. Солонін. Коррозионно-механическое разрушение сплавов при оборотном поглощении водорода в щелочном электролите. // Фізико-хімічна механіка матеріалів, 2014. - №10. - с. 199-204.

МЛ. Сподарик, Л.Г. Щербакова, А.В. Самелюк, Ю.М. Солонін. Електрохімічні характеристики електродів із газорозпиленого сплаву LaNi2.5C02.4Alo.1 // Фізика та хімія твердого тіла, 2014. - 15(1). - с.155-161.

МЛ. Сподарик, Л.Г. Щербакова, А.В. Самелюк, Ю.М. Солонін. Застосування газорозпиленого сплаву МmNi4.зА1о.2Мnо.5 в якості матеріалу негативного електроду у Ni-МН акумуляторах // Фізика та хімія твердого тіла. - 2014. -15(2). - с.406-412.

Карпець М.В., Мисливченко О.М., Макаренко О.С. (від. 59), Крапівка М.О. (від. 53),

Горбань В.Ф.(від. 22) Мікроструктура і фізико-механічні властивості

високоентропійного сплаву АІСгСоNіСuFеx // Фізика і хiмія твердого тіла . - 2014. - № 3.-С. 661-665.

Karpets M.V., Makarenko Ye.S. (від. 59), Myslyvchenko A.N., Krapivka N.A. (від. 53), Gorban V.F. (від. 22), Makarenko S.Yu (ІМФ) High-temperature diffractometry study of features of the FeCoNiMnCr alloy oxidation // Metallofizika і Noveishie Tekhnologii. - 2014. -№ 36 (6). -P. 829-840.

Firstov S.A. (від. 22), Gorban’ V.F. (від. 22), Danilenko N.I. (від. 22), Karpets M.V., Andreev A.A. (м. Харків), Makarenko E.S. (від. 59) Thermal stability of superhard nitride coatings from high-entropy multicomponent Ti-V-Zr-Nb-Hf alloy // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. - 2014. - № 52 (9-10). - P. 560-566.

Prikhna T.A. (IHM), Starostina A.V. (IHM), Lizkendorf D. (Німеччина), Petrusha I.A. (IHM), Ivakhnenko S.A. (IHM), Borimskii A.I. (IHM), Filatov Yu.D. (IHM), Loshak M.G. (IHM), Serga M.A. (IHM), Tkach V.N. (IHM), Turkevich V.Z. (IHM), Sverdun V.B. (IHM), Klimenko S.A. (IHM), Turkevich D.V. (IHM), Dub S.N. (IHM), Basyuk T.V. (IHM), Karpets M.V., Moshchil V.E. (IHM), Kozyrev A.V. (IHM), Il’nitskaya G.D. (IHM), Kovylyaev V.V. (ІПМ), Cabiosh T. (Франція), Chartier P. (Франція) Studies of the oxidation stability, mechanical characteristics of materials based on max phases of the Ti-Al-(C,N) systems, and of the possibility of their use as tool bonds and materials for polishing // Journal of Superhard Materials. - 2014. - № 36 (1). - P. 9-17.

Kostomov A.G. (від. 5), Gorban’ V.F. (від. 22), Fushchich O.I. (від. 5), Karpets M.V., Chevychelova T.M. (від. 5), Kostenko A.D. (від. 5) Structure and mechanical properties of titanium-based composites and secondary films synthesized during friction // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. - 2014. - № 52 (9-10). - P. 523-529.

Заславський O.M. (НУПіБ), Веліканова T.A. Нанорозмірна стабілізація високотемпературних фаз // Вісник НУБіП. - 2014. - Т. 6. - № 3-4. - С. 36-43.

Kotsyubynsky V. О. (ПНУ), Myronyuk І. F. (ПНУ), Chelyadyn V. L., Moklyak V. V. (ПНУ) Rutile nanorods: synthesis, structure and electrochemical properties // Journal of Vasyl Stefanyk Precarpathian National University. - 2014. - № 1 (1). - P. 27-32.

Карпець M.B., Мисливченко O.M., Макаренко O.C., Крапівка М.О., Горбань В.Ф., Самелюк А.В. Властивості багатокомпонентного високоентропійного сплаву AlCrFeCoNi легованного міддю // Проблеми тертя та зношування . - 2014. - № 2 - С. 103-111.

Карпець М.В., Макаренко О.С., Мисливченко О.М., Горбань В.Ф. Вплив Ni на фазовий склад, мікроструктуру та механічні властивості системи високоентропійних сплавів AlCrCoCuFeNix (х = 0; 0,5; 1; 2; 3) // Наукові вісті НТУУ „КПІ”. - 2014. - № 2. - С. 46- 52.

Горбань В.Ф., Карпець М.В., Мисливченко О.М., Макаренко О.С., Крапівка М.О., Самелюк А.В. Вплив Со на фазовий склад, мікроструктуру і механічні властивості високоентропійного сплаву AlCrFeNiCuCox // Вісник Українського матеріалознавчого товариства. - 2014. - № 7. - С. 99-106.

Публікації у закордонних виданнях.

V. V. Atuchin, І. В. Troitskaia, О. Yu. Khyzhun (47), V. L. Bekenev (44), Yu. M. Solonin. Electronic Structure of h-WO3 and CuWC>4 Nanocrystals, Harvesting Materials for Renewable Energy Systems and Functional Devices // Applied Mechanics and Materials. -2012. -Vols. 110-116.-P.2188-2193.

Щербакова Л.Г., Колбасов Г.Я. (ІЗНХ НАНУ), Солонин Ю.М., Слободанюк И.А., Русецкий И.А.(ІЗНХ НАНУ), Фотоєлектрохимическая ячейка для аккумулирования водорода” VI Conference intemationale scintifigue et methodigue. 11-18 Octobre 2012, Djerba (Tunise). - P230-233.

Щербакова Л.Г., Мильман Ю.В. (23), Ефимов Н.А. (23), Куприн В.В.(23), Чугунова С.И. (23) „Исследование коррозионних свойств интерметаллидов, использующихся для упрочнения алюминиевих сплавов, в растворе NaCl. VI Conference intemationale scintifigue et methodigue. 11-18 Octobre 2012, Djerba (Tunise). - P234-237.

Witusiewicz V.T. (Germany), Bondar A.A. (6), Hecht U. (Germany), Voblikov V.M. (6), Tsyganenko N.I. (6), Fomichov O.S., Karpets M.V., Petyukh V.M. (6), Velikanova T.Ya. (6) Experimental study and thermodynamic modelling of the ternary Al-Fe-Ta system // J. Mater. Sei. - 2012. - doi: 10.1007/sl0853-012-6755-x.

Zhuravlev V.S. (12), Taranets N.Yu (12), Koval A.Y. (22), Karpets M.V. and Naidich Yu.V. (12) Wetting and Interface Microstructure in the System of Аl2Оз-SiO2 BasedCeramics/Nb- Containing Melts // The Open Ceramic Science Journal. - 2012. - V. 2. - P. 8-14.

Khyzhun O.Yu. (47), Bekenev V.L. (44), Karpets M.V., Zavaliy I.Yu. (ФМ1 НАНУ) First- principles FP-LAPW calculations and X-ray spectroscopy studies of the electronic structure of Zr3V3O and Zr3V30o.6 oxides // Journal of Physics and Chemistry of Solids. V. 73. - 2012. - P. 1302-1308.

Prikhnaa T. (IHM НАНУ), Gawalek W., Eisterer M„ Weber H.W., Noudem J., Sokolovsky V. (IHM НАНУ), Chaud X., Moshchil V. (IHM НАНУ), Karpets M., Kovylaev V. (IHM НАНУ), Borimskiy A. (IHM НАНУ), Tkach V. (IHM НАНУ), Kozyrev A. (IHM НАНУ), Kuznietsov R. (IHM НАНУ), Dellith J., Shmidt C., Basyuk T. (IHM НАНУ), Litzkendorf D., Karau F., Dittrich U., Tomsic M. Superconductivity in multi-phase Mg-B-0 compounds // Physics Procedia 36. - 2012. - P. 475 - 478.

Graivoronska K.O., Klimenkov M., Solonin Yu.M., Nepijko S.A., and Schonhense G. Detailed study of defects in thin fullerite films//Cryst. Res. Technol., 1-14 (2012).

D.B. Danko, P.M. Sylenko, A.M. Shlapak, O.Y. Khyzhun, L.G. Shcherbakova, O.G. Ershova, Y.M. Solonin, Photoelectrochemical cell for water decomposition with a hybrid photoanode and a metal-hydride cathode, Solar Energy Materials & Solar Cells 114 (2013) 172-178.

Bogdan Ilkiv, Svitlana Petrovska, Ruslan Sergiienko, Etsuro Shibata, Takashi Nakamura, and Yaroslav Zaulychnyy. X-Ray Spectral Investigation of Carbon Nanocapsule and Graphite Nanosheet Electronic Structures. ISRN Nanomaterials. Volume 2013, Article ID 940545, 6 pages.

O.Y.Khyzhun, V.L. Bekenev, V.V. Atuchin, E.N. Galashov, V.N. Shlegel. Electronic properties of ZnW04 based on ab initio FP-LAPW band-structure calculations and X-ray spectroscopy data // Mater. Chem. Phys. -2013. -Vol. 140. -P. 588-595.

S. Rajagopal, D. Nataraj, O.Yu. Khyzhun, Yahia Djaoued, Jacques Robichaud, Chang-Koo Kim. Controlled synthesis of МоОЗ microcrystals by subsequent calcination of hydrothermally grown pyrazine-МоОЗ nanorod hybrids and their photodecomposition properties // Mater. Chem. Phys. -2013. -Vol. 141. -P. 383-392.

L.G.Shcherbakova, Yu.M. Solonin and V.Muratov. Scientific and technical foundations of creating the cathodes for photoelectrochemical system of "sunny"./Proceedings Hydrogen Accumulation of 8-th International Green Energy Conference, Kiev, 17th - 19th of June 2013, P.441-447.

L .G. Shcherbakova, M.I. Spodaryk , Yu.M. Solonin, A.V.Samelyuk. Effects of particle size and type of conductive additive on the electrode performances of gas atomized AB5-type hydrogen storage alloy. //International Journal of Hydrogen Energy 38 (2013), № 27, P. 12133-12139.

V.D. Dobrovolsky, O.G. Ershova, O.Y. Khyzhun, and Yu.M. Solonin. Influence of exposure to air and mechanical dispersion upon thermal stability and decomposition temperature of ß- MgH2 phase, a component of composites derived by different methods” J. Current Physical Chemistry 4(2013), v. 3, p. 608-615.

V.D. Dobrovolsky, O.G. Ershova, O.Y. Khyzhun, and Y.M. Solonin. Influence of exposure to air and mechanical dispersion upon thermal stability and decomposition temperature of ß- MgH2 phase, a component of composites derived by different methods” J.Current Physical Chemistry 4 (2014), v. 4, №1, p.106-133.

M. Spodaryk, L.. Shcherbakova, A. Sameljuk, V. Zakaznova-Herzog, B. Braem, M. Holzer, P. Mauron, A. Remhof. Yu. Solonin, A. Züttel, J. Alloys Comp. 607 (2014) 32-38.

Ivanova О. (від. 8), Karpets М., Yavari A.R. (Франція), Georgarakis K. (Франція), Podrezov Y. (від. 8) In situ X-ray diffraction study of the phase transformation in the non- stoichiometric intermetallic compound Тізвп // Journal of Alloys and Compounds. — 2014. — № 582.-C. 360-363.

Prikhna T.A. (IHM), Eisterer M. (Австрія), Weber H.W. (Австрія), Gawalek W. (Німеччина), Kovylaev V.V. (ІПМ), Karpets M.V., Basyuk T.V. (IHM), Moshchil V.E. (IHM) Nanostructural inhomogeneities acting as pinning centers in bulk MgB2 with low and enhanced grain connectivity // Superconductor Science and Technology. - 2014. - № 27 (4).

art. no. 044013.

Prikhna T. (IHM), Eisterer M. (Австрія), Weber H.W. (Австрія), Gawalek W. (Німеччина), Kovylaev V. (IHM), Karpets M., Moshchil V. (IHM), Kozyrev A. (IHM), Basyuk T. (IHM), Chaud X. (Франція), Goldacker W. (Німеччина), Sokolovsky V. (IHM), Noudem J. (Франція), Borimskiy A. (IHM), Sverdun V. (IHM), Prisyazhnaya E. (IHM) Temperature- pressure induced nano-structural inhomogenities for vortex pinning in bulk MgB2 of different connectivity // Physica C: Superconductivity and its Applications. - 2014. - № 503. - P. 109- 112.

Vladymyrskyi І.А. (НТУУ „КПІ”), Karpets M.V., Katona G.L. (Угорщина), Beke D.L. (Угорщина), Sidorenko S.I. (НТУУ „КПІ”), Nagata T. (Японія), Nabatame T. (Японія), Chikyow T. (Японія), Ganss F. (Німеччина), Beddies G. (Німеччина), Albrecht M. (Німеччина), Makogon I.M. (НТУУ „КПІ”) Influence of the substrate choice on the L10 phase formation of post-annealed Pt/Fe and Pt/Ag/Fe thin films // Journal of Applied Physics. 2014. -№ 116 (4). -art. no. 044310.