

Обратимое хранение водорода аморфными и кристаллическими сплавами

М. А. Бурлакова, В. Г. Баранов, И. И. Чернов,
Б. А. Калинин, А. В. Светлов

Выбраны оптимальные составы и разработаны аморфизирующиеся сплавы на различной основе (никель, магний, редкоземельные элементы (РЗЭ), железо, хром, цирконий, титан и др.) в виде быстрозакаленной ленты с аморфной, нано- и микрокристаллической структурой и получены интерметаллидные соединения различного состава как потенциальные накопители водорода. Установлено, что накопление водорода образцами на основе Zr в аморфном состоянии в 1,8 раза превышает водородную емкость аналогичного образца в кристаллическом состоянии. Показано, что в системе Mg – Ni в кристаллическом состоянии при гидрировании образцы аккумулируют до 3,2 масс.% водорода, а при дегидрировании отдают в три раза больше водорода, чем циркониевые сплавы, причем аккумулирующая водородная емкость образцов $\Delta C_{H_2} = C_{H_2}$ (сорбция) – C_{H_2} (десорбция) в системе Mg – Ni значительно выше, чем образцов на основе циркония.

Ключевые слова: водород, аккумуляторы водорода, аморфные сплавы, микрокристаллические сплавы, интерметаллиды, гидрирование, дегидрирование.

The optimal composition are selected and the amorphousing alloys on a different base (nickel, magnesium, lanthanide, iron, chromium, zirconium, titanium et al) are developed in the form of high-speed quenched tape with amorphous, nano- and microcrystalline structures and intermetallic compounds of various compositions as potential storages for hydrogen. It was obtained accumulation of hydrogen by amorphous samples on Zr base is 1.8 times higher than hydrogen capacity of the same samples in the crystalline condition. It was shown the samples of Mg – Ni system in the crystalline condition accumulate up to 3.2 wt.% of hydrogen during hydrogenation and give back three times greater of hydrogen during dehydrogenating than that by zirconium alloys. At that accumulating hydrogen volume $\Delta C_{H_2} = C_{H_2}$ (sorption) – C_{H_2} (desorption) significantly higher in the Mg – Ni system than by samples on the zirconium base.

Keywords: hydrogen, hydrogen storages, amorphous alloys, microcrystalline alloys, intermetallic alloys, hydrogenation, dehydrogenating.

Введение

Водород — идеальный источник энергии, в первую очередь для транспорта. Применение водорода исключает отрицательное воздействие на окружающую среду и уменьшает зависимость от ввозимой нефти для стран без природных ресурсов [1].

Из всех способов запаса водорода на борту автомобиля (выработка на ходу, сжатый газообразный или жидкий водород) аккумулирование в металлгидридах на сегодняшний день является наиболее перспективным технически реализуемым направлением.

Сплавы-накопители водорода должны обладать [2, 3]:

- высокой водородной емкостью ($C_{H_2} \geq 5$ масс.%);
- быстрой кинетикой гидрирования – дегидрирования;
- небольшой энергией активации;
- низкой себестоимостью;
- минимальным снижением характеристик при циклировании гидрирования – дегидрирования.

Содержание водорода в гидриде MgH_2 теоретически составляет 7,6 масс.% и превышает его

содержание в других известных гидридах. Это обстоятельство делает Mg одним из перспективных материалов для аккумуляции водорода. Однако высокая термическая стабильность, недостаточно высокие скорости гидрирования Mg и дегидрирования MgH_2 , длительный процесс термической активации, а также неполное превращение Mg в гидрид MgH_2 обусловили широкий поиск возможностей улучшения указанных характеристик. Один из путей повышения кинетических характеристик — использование интерметаллических соединений магния и катализаторов [4].

Двойные магний-никелевые сплавы с содержанием Ni до 50% являются комбинацией двух фаз — Mg и Mg_2Ni , которые при гидрировании образуют соответствующие гидриды MgH_2 и Mg_2NiH_4 . Даже небольшие добавки никеля к магнию приводят к резкому улучшению кинетических параметров гидрирования благодаря известной каталитической активности никеля в различных процессах с участием водорода. Соединение Mg_2Ni обратимо поглощает водород при температуре 200 – 230 °C с образованием гидрида Mg_2NiH_4 [5]: $Mg_2Ni + H_2 \leftrightarrow Mg_2NiH_4$.

Система Mg – La – Ni характеризуется наличием богатой магнием области тройной эвтектики, содержащей Mg, Mg_2Ni и La_2Mg_{17} [6]. Ее гидрирование сопровождается распадом La_2Mg_{17} и образованием обратимо разлагающихся гидридов: MgH_2 , $MgNiH_4$ и LaH_3 . При замене в тройной системе La на мишметалл (*Mm*) ее свойства в основном сохраняются. Сплавы с составами, близкими к эвтектическому (70 – 75 масс.%) Mg – (6 – 9 масс.%) *Mm* – (19 – 21 масс.%) Ni, способны с высокой скоростью поглощать до 5,4 – 5,8 масс.% водорода при 300°C и давлении 1,0 – 1,5 МПа.

Особый интерес для исследования представляют аморфные сплавы, так как они обладают высокой циклической стабильностью в отличие от кристаллических металлов и сплавов. Большинство аморфных сплавов охрупчивается при поглощении водорода, но их самопроизвольного разрушения не происходит даже после 100 циклов “поглощение – выделение”.

Анализ данных по свойствам и применению быстрозакаленных аморфных металлических сплавов [7, 8] показывает, что из всего многообразия существующих аморфных сплавов целесообразно обратить внимание на системы на основе титана, циркония, никеля с добавками различных легирующих элементов, способствующих не только увеличению водородоемкости (магний, иттрий, кобальт, ниобий, ванадий), но и аморфизации (например, медь, бериллий, кремний, углерод).

Таким образом, основными задачами при создании двух-, трех- и многокомпонентных материалов для аккумуляции водорода являются:

— выбор катализатора и определение его оптимальной концентрации, при которой за короткое время достигается максимальное содержание водорода;

— создание микроструктуры образца, обеспечивающей максимальную величину поверхности раздела фаз магний/катализатор;

— выбор добавки, обеспечивающей уменьшение индукционного периода и увеличение скорости первого гидрирования по сравнению с такими же характеристиками для чистого магния.

Методика эксперимента

Исходные кристаллические слитки для быстрого затвердевания расплава выплавляли в электродуговой печи с применением нерасходуемого вольфрамового электрода в среде аргона с использованием йодидного циркония в качестве геттера для создания максимально возможной чистой атмосферы. В качестве исходных материалов применяли йодидные титан и цирконий, ниобий и ванадий электронно-лучевого переплава, никель марки Н0 (чистотой 99,99%), медь бескислородную, кобальт марки К0, железо карбонильное, кремний полупроводниковый, магний (99,95%), алюминий марки ЧДА, иттрий дистиллированный, хром электролитический. Для получения однородных слитков осуществляли шести-семикратный переплав шихты с переворачиванием слитков в медной изложнице.

Выплавленные в электродуговой печи цилиндрические слитки около 150 г помещали в кварцевый тигель. После установки необходимых параметров камеру вакуумировали до остаточного давления около 1 Па и заполняли инертным газом. Далее образец расплавляли токами высокой частоты (1,6 МГц), расплав нагревали до требуемой температуры (на 150 °C выше точки плавления) и экструдировали на поверхность быстровращающегося медного закалочного диска. Быстрое затвердевание расплава на вращающемся медном диске-холодильнике со скоростями охлаждения порядка $10^4 - 10^6$ °C/с осуществляли на специализированной установке “Кристалл-702”.

Были изготовлены сплавы на основе Zr, Ti, Mg и Ni.

Для исследования процессов сорбции и десорбции водорода быстрозакаленными сплавами и интерметаллидами в nano и- и микрокристаллическом состояниях и снятия диаграмм “давление –

состав – температура” (диаграмма $P - C - T$) разработаны соответственно методика насыщения образцов водородом и установка сорбции – десорбции (СД) [9]. Установка СД позволяет проводить исследования по гидрированию и дегидрированию металлов и сплавов в широких интервалах температур от 20 до 500 °С (регулируемый нагрев на базе микропроцессорного регулятора “Минитерм-400”) и давлений водорода (0,1 – 3,0 МПа).

Система генерации водорода (в отличие от подачи водорода из газового баллона) предполагает периодичность действия, связанную с перезагрузкой источника водорода (гидрида титана). Предусмотрена возможность накопления водорода в буферном объеме порциями до необходимых давлений. Баростатируемая система для расширения функциональных возможностей установки СД снабжена несколькими автоклавами, что позволяет одновременно подготовить к гидрированию три образца, а затем последовательное измерение каждой пробы без перезагрузки автоклавов.

Для дальнейшего исследования сорбционных свойств образцы в аморфном состоянии измельчались до 1 – 2 мкм в шаровой мельнице планетарного типа. Во избежание окисления порошков измельчение проводили в среде этилового спирта в количестве до 1/3 от общего объема контейнера.

Для приготовления сплавов Mg – Ni и Ni – La использовали никель чистотой 99,99 %, магний — 99,95 %, лантан — 99,8 % и мишметалл (Мм) — промышленную смесь редкоземельных элементов, в масс. %: Се — 50, La — 25, Nd — 16, Pr — 5, других РЗЭ — 4. Массовые количества порошков соответствующих металлов для сплавов: Mg – 10 Ni; Mg – 23,6 Ni; Ni – 45,3 Mg, Ni – 32,1 La; 93 Mg – 6 Ni – 1 Мм (масс. %) тщательно перемешивали.

Результаты и обсуждение

Для получения количественных характеристик разработанных материалов в виде многокомпонентных сплавов на основе циркония, титана, магния и никеля в аморфном, нано- и микрокристаллическом состоянии были сняты на установке СД $P - C - T$ в интервале давлений от 1 Па до 1,6 МПа; $T = 40 - 650$ °С; $C_{H_2} = 0 - 5$ масс. %.

На рис. 1 приведены зависимости $C_{H_2} = f(\tau)$ при $P_{H_2} = 0,2$ МПа и $T = 650$ °С образцов из партий $Zr_{0,29}Ti_{0,28}Fe_{0,27}Be_{0,16}$, $Zr_{0,44}Ti_{0,27}Fe_{0,12}Be_{0,17}$, $Zr_{0,67}Co_{0,21}Fe_{0,09}Cr_{0,02}Y_{0,01}$, $Ti_{0,56}Cu_{0,22}Ni_{0,22}$ в аморфном состоянии и для сравнения образца $Zr_{0,67}Co_{0,21}Fe_{0,09}Cr_{0,02}Y_{0,01}$ в микрокристаллическом состоянии. Из представленных результатов следует,

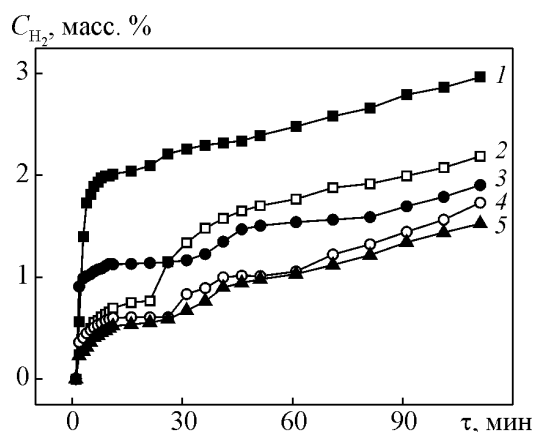


Рис. 1. Зависимость C_{H_2} от времени гидрирования при $P_{H_2} = 0,2$ МПа, $T = 650$ °С образцов сплавов: 1 – $Zr_{0,67}Co_{0,21}Fe_{0,09}Cr_{0,02}Y_{0,01}$ ($H/M = 2,4$; $C_{H_2} = 2,95$ масс. %), 2 – $Ti_{0,56}Cu_{0,22}Ni_{0,22}$ ($H/M = 1,1$; $C_{H_2} = 2,1$ масс. %), 3 – $Zr_{0,44}Ti_{0,27}Fe_{0,12}Be_{0,17}$ ($H/M = 1,4$; $C_{H_2} = 2,3$ масс. %), 4 – $Zr_{0,67}Co_{0,21}Fe_{0,09}Cr_{0,02}Y_{0,01}$ ($H/M = 1,3$; $C_{H_2} = 1,65$ масс. %), 5 – $Zr_{0,29}Ti_{0,28}Fe_{0,27}Be_{0,16}$ ($H/M = 1,0$; $C_{H_2} = 1,8$ масс. %); 1 – 3, 5 – быстрозакаленные сплавы; 4 – исходный кристаллический сплав.

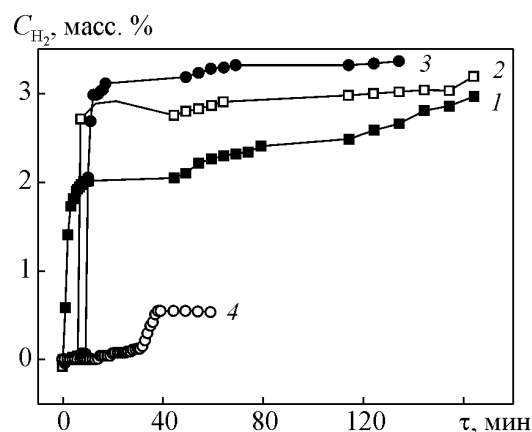


Рис. 2. Зависимость C_{H_2} от времени и температуры гидрирования образцов сплава $Zr_{0,67}Co_{0,21}Fe_{0,09}Cr_{0,02}Y_{0,01}$ в аморфном состоянии при $P_{H_2} = 0,2$ МПа: 1 – 650 °С, 2 – 280 °С, 3 – 158 °С, 4 – 100 °С.

что инкубационный период составляет около 2 мин, а значение $C_{H_2} = 2,95$ масс. % получено для сплава $Zr_{0,67}Co_{0,21}Fe_{0,09}Cr_{0,02}Y_{0,01}$ ($H/M = 2,4$) в аморфном состоянии, причем для образца такого же сплава в кристаллическом состоянии величина C_{H_2} составила 1,65 масс. % ($H/M = 1,3$). Полученные данные показывают, что при определенных условиях накопление водорода образцом в аморфном состоянии может в 1,8 раза превышать C_{H_2} образца аналогичного состава, но в микрокристаллическом состоянии.

Из приведенных на рис. 2 зависимостей $C_{H_2} = f(\tau)$ при $P_{H_2} = 0,2$ МПа образцов сплава

Zr_{0,67}Co_{0,21}Fe_{0,09}Cr_{0,02}Y_{0,01} в аморфном состоянии для фиксированных значений температуры 100, 158, 280 и 650 °С следует, что при снижении температуры растет инкубационный период гидрирования, а величина C_{H₂} увеличивается до 3,4 масс.% при 158 °С. При дальнейшем снижении температуры гидрирования инкубационный период достигает 30 мин, а величина C_{H₂} снижается до 0,6 %.

Проведенное дегидрирование сплава Zr_{0,67}Co_{0,21}Fe_{0,09}Cr_{0,02}Y_{0,01}H_{2,4} при 280 °С показало существенное снижение C_{H₂} после второго цикла гидрирования – дегидрирования до 0,52, а после 5 циклов — до 0,5 масс.%, что свидетельствует о достижении стабилизации.

Построение изотерм сорбции и десорбции в системе Zr_{0,44}Ti_{0,27}Fe_{0,12}Be_{0,17} – H₂ на аморфных образцах при температурах 400 и 215 °С показало, что величина аккумулированного водорода достигает 1,5 масс.% (400 °С) и 3,02 масс.% (215 °С), а в процессе дегидрирования при снижении P_{H₂} от 1 до 0,02 МПа масса выделившегося водорода при десорбции составила 1,2 масс.% при 400 °С и 2,52 масс.% при 215 °С.

На рис. 3 показаны изотермы сорбции и десорбции в системе Mg – Ni в микрокристаллическом состоянии при изменении давления водорода от 0,01 до 1,8 МПа. Видно, что при гидрировании образец аккумулирует до 3,2 масс.% водорода, а при дегидрировании отдает не более 1,8 масс.%, в результате чего практическая емкость водорода не превышает 1,4 масс.%, но, тем не менее, это в 3 раза выше отдачи водорода циркониевыми сплавами.

На рис. 4 показана кинетика гидрирования (T = 310 °С, P_{H₂} = 1 МПа) сплава Mg_{0,93}Mm_{0,01}Ni_{0,06} в кристаллическом состоянии после термической активации при P_{H₂} = 1 Па, 400 °С в течение 2 ч. В процессе первого цикла гидрирования – дегидрирования первоначальная стадия поглощения водорода проходит медленно, за 20 мин концентрация водорода C_{H₂} составляет только 1 масс.%, а при четвертом цикле за 20 мин C_{H₂} = 3,5 масс.%, но максимальная величина C_{H₂} за 125 мин выдержки при первом цикле достигает 4,8 масс.% и снижается до 4,2 масс.% при четвертом цикле гидрирования – дегидрирования.

На рис. 5 представлена кинетика гидрирования (T = 370 °С, P_{H₂} = 1,2 МПа) и дегидрирования (T = 390 °С) сплава Mg_{0,93}Mm_{0,01}Ni_{0,06} в виде аморфной ленты после термической активации (T = 400 °С, P_{H₂} = 1 Па, τ = 2 ч). Видно, что концентрация водорода достигает 4,1 масс.% за 30 мин гидрирования, а при дегидрировании за 60 мин уменьшается до 0,4 мас.%, то есть ΔC_{H₂} составляет 3,7 масс.%.

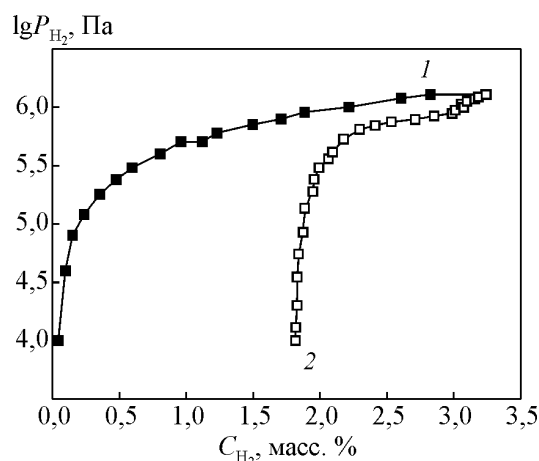


Рис. 3. Изотермы сорбции (1) и десорбции (2) в системе Mg – Ni при 400 °С (третий цикл).

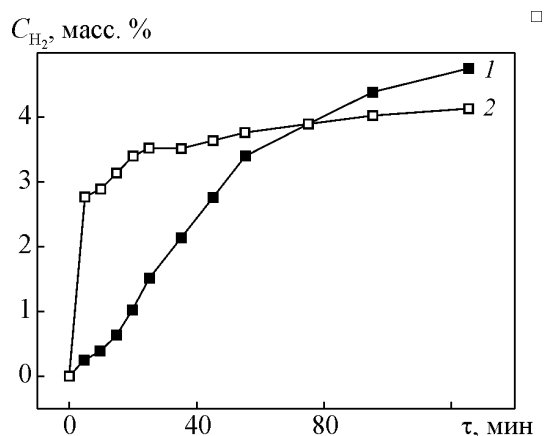


Рис. 4. Кинетика гидрирования сплава Mg_{0,93}Mm_{0,01}Ni_{0,06} в кристаллическом состоянии после термической активации при 400 °С, P = 1 Па, τ = 2 ч: 1 – первый цикл (T = 310 °С, P_{H₂} = 1 МПа); 2 – четвертый цикл (T = 310 °С, P_{H₂} = 1 МПа).

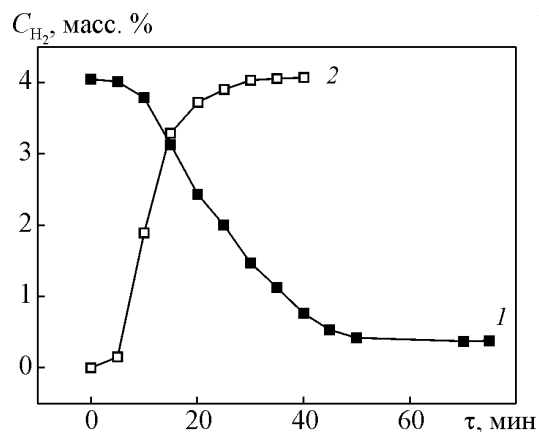


Рис. 5. Кинетика гидрирования (370 °С, P_{H₂} = 1,2 МПа) (1) и дегидрирования (390 °С) (2) сплава Mg_{0,93}Mm_{0,01}Ni_{0,06} в виде аморфной ленты.

Выводы

В результате выполненных исследований разработаны аморфизирующиеся составы и сплавы как потенциальные накопители водорода. Отработаны методики получения материалов в аморфном, нано- и микрокристаллическом состояниях. Создана установка сорбции – десорбции, отработаны методики насыщения и анализа содержания водорода.

При гидрировании – дегидрировании различных разработанных сплавов установлено следующее.

1. В системе Mg – Ni в микрокристаллическом состоянии при гидрировании образцы аккумулируют до 3,2 масс.% водорода, а при дегидрировании отдают не более 1,8 масс.%, в результате чего практическая емкость водорода не превышает 1,4 масс.%, но, тем не менее, это в 3 раза выше отдачи водорода циркониевыми сплавами.

2. Содержание водорода C_{H_2} при снижении температуры гидрирования (от 650 до 158 °С) аморфных образцов на основе циркония увеличивается в 1,8 раза для образцов сплава $Zr_{0,67}Co_{0,21}Fe_{0,09}Cr_{0,02}Y_{0,01}$ и в 2 раза для образцов $Zr_{0,44}Ti_{0,27}Fe_{0,12}V_{0,17}$ при переходе от 400 до 215 °С.

3. Инкубационный период гидрирования аморфных образцов на основе циркония увеличивается от 3 мин при 650 °С до 10 мин при 280 °С.

4. Проведение повторных циклов гидрирования образцов аморфных сплавов и их дегидрирование приводит к снижению C_{H_2} от 3 до 0,6 масс.%.

5. Накопление водорода образцами на основе Zr в аморфном состоянии в 1,8 раза превышает водородную емкость аналогичного образца в микрокристаллическом состоянии.

6. Аккумулирующая водородная емкость образцов $\Delta C_{H_2} = C_{H_2}$ (сорбция) – C_{H_2} (десорбция) в системе Mg – Ni значительно выше, чем образцов на основе циркония.

7. При первом цикле гидрирования – дегидрирования образца сплава $Mg_{0,93}Mn_{0,01}Ni_{0,06}$ из

аморфной ленты имеется преимущество перед кристаллическим образцом по кинетике и величине ΔC_{H_2} , а при последующих циклах образец с аморфной фазой ведет себя аналогично кристаллическому.

Работа выполнена в рамках реализации ФЦП “Научные и научно-педагогические кадры инновационной России” на 2009 – 2013 годы.

Литература

1. Sakintuna B., Lamari-Darkrim F., Hirscher M. Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review. *Int. J. of Hydrogen Energy*, 2007, v. 32, no. 9, p. 1121 – 1140.
2. Колячев Б.А., Шалин Р.Е., Ильин А.А. Сплавы-накопители водорода. Справочник. М.: Металлургия, 1995, 384 с.
3. Hydrogen, Fuel Cells and Infrastructure Technologies Program. Multi-Year Research, Development and Demonstration Plan for 2003 – 2010. U-S Department of Energy, 2003.
4. Констанчук И.Г., Иванов Е.Ю., Болдырев В.В. Взаимодействие с водородом сплавов и интерметаллидов, полученных механическими методами. *Успехи химии*, 1998, т. 67(1), с. 75 – 86.
5. Клякин С.Н., Лукашев Р.В., Тарасов Б.П., Борисов Д.Н., Фокин В.Н., Яргысь В.А. Водородосорбирующие композиты на основе магния. *Материаловедение*, 2005, № 9, с. 53 – 56.
6. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник в трех томах. Под общ. ред. акад. РАН Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1993, т. 3, кн. 1, с. 145.
7. Аморфные металлические сплавы. Под ред. Ф.Е. Люборского. М.: Металлургия, 1987, 584 с.
8. Быстрозакаленные металлические сплавы. Под ред. С. Штиба и Г. Варлимонта. М.: Металлургия, 1989, 376 с.
9. Бурнашева В.В., Тарасов Б.П. Влияние частичной замены никеля или иттрия другими металлами на абсорбцию водорода соединением YNi_3 . *Ж. неорганической химии*, 1984, т. 29, вып. 5, с. 1136 – 1141.

Бурлакова Марина Александровна — Национальный исследовательский ядерный университет “Московский инженерно-физический институт”, аспирант. Специалист в области физики твердого тела. E-mail: Mephistka@mail.ru.

Баранов Виталий Георгиевич — Национальный исследовательский ядерный университет “Московский инженерно-физический институт”, кандидат технических наук, старший научный сотрудник, заведующий научно-исследовательским сектором. Специалист в области физики твердого тела. E-mail: onil709@mail.ru.

Чернов Иван Ильич — Национальный исследовательский ядерный университет “Московский инженерно-физический институт”, доктор физико-математических наук, профессор. Специалист в области физики твердого тела и физического материаловедения. E-mail: i_chernov@mail.ru.

Калин Борис Александрович — Национальный исследовательский ядерный университет “Московский инженерно-физический институт”, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой. Специалист в области физики твердого тела и физического материаловедения. E-mail: BAkalin@terphi.ru.

Светлов Александр Владимирович — Национальный исследовательский ядерный университет “Московский инженерно-физический институт”, научный сотрудник. Специалист в области физики твердого тела. E-mail: onil709@mail.ru.