

ПРОБЛЕМЫ «БЫСТРОЙ» СОРБЦИИ И ДЕСОРБЦИИ ВОДОРОДА ГИДРИДАМИ МЕТАЛЛОВ

Габис И.Е.*, Евард Е.А., Чернов И.А.¹⁾

НИИ Физики им. В.А. Фока СПбГУ, 198504, Санкт-Петербург, Россия

¹⁾ Институт прикладных математических исследований КарНЦ РАН, 185610, Россия, Республика Карелия, г. Петрозаводск, ул. Пушкинская, 11

* Факс: +7 (812) 4284449 e-mail: gabis@pobox.spbu.ru

Введение

При использовании гидридов металлов для хранения водорода важную технологическую роль играет целенаправленная модификация используемых материалов, позволяющая увеличить скорости поглощения и выделения газа, увеличить ресурс изделия. Эта задача вряд ли достижима без детального понимания механизмов поглощения и выделения водорода гидридами металлов.

В течение длительного времени предпринимаются попытки улучшения кинетических характеристик материалов за счет нанесения каталитических покрытий, в том числе оксидных и углеродных, формирования нанокompозитов, химической модификации с использованием органических материалов, размалывания в шаровых мельницах и др. (см., например, [1-4]), однако говорить о планомерном улучшении материалов еще рано.

Данная работа представляет результаты экспериментальных и теоретических исследований кинетики поглощения и выделения водорода гидридами металлов и рассматривает возможности их оптимизации с учетом влияния скоростей переноса водорода на поверхности и в объеме материала. Изменение химических и структурных свойств за счет формирования композитов не рассматривается.

Особенности методики исследований

Исследования велись путем сопоставления экспериментальных результатов с математическими моделями.

Математическое моделирование гидрирования и дегидрирования велось не за счет поиска лимитирующей стадии, а путем одновременного учета всех элементарных процессов транспорта водорода в металле и гидридной фазе. Анализировались следующие реакции, влияющие на поглощение и выделение водорода:

- формирование зародышей новой фазы (отдельно от стадии роста),
- рост зародышей,
- адсорбция и десорбция на поверхностях металла и гидридной фазы,

- диффузия водорода в толще металла и гидридной фазы,
- формирование/ разложение гидридной фазы.

Адекватность представленных математических моделей тестировалась по их способности удовлетворительно аппроксимировать экспериментальные данные. Математическое моделирование и аппроксимация экспериментальных результатов позволяют получать оценки констант скоростей, пригодные для использования в инженерных расчетах.

Экспериментальные результаты получены с использованием ТДС, барометрической методики и метода термоциклирования. Объектами исследования были порошки, полученные в результате многочисленных циклов гидрирования/дегидрирования. Особое внимание уделялось контролю температуры образцов в процессе экспериментов.

Результаты и обсуждение

Два типа металлогидридов (с металлическим и ионно-ковалентным типом связи) проявляют разные особенности транспорта водорода и, следовательно, приводят к отличающимся математическим моделям. Эти особенности являются естественным следствием различий в электронной структуре материалов. В частности, неметаллические материалы из-за низкой концентрации свободных носителей тока характеризуются существенно меньшими скоростями диффузии водорода и его адсорбции/ десорбции, чем металлы. В то же время предельные гидриды металлов, представляющие наибольший практический интерес, как правило, являются металлами, что отрицательно сказывается на кинетике поглощения и выделения водорода.

Проанализированы следующие факторы, влияющие на скорости поглощения и выделения водорода гидридами металлов, и способы их оптимизации.

Поглощение водорода

- Для гидридов с металлическим типом связи большое значение имеет чистота поверхно-

сти порошковых образцов, оказывающая существенное влияние на скорость абсорбции водорода. Скорость диффузии водорода уже при умеренных температурах оказывается достаточно высокой, чтобы не влиять на нее.

- Появление зародышей гидридной фазы определяет начало ее интенсивного формирования при поглощении водорода. В некоторых случаях вероятность появления зародышей может быть увеличена за счет нанесения покрытий из каталитически активного металла.
- Стадия роста зародышей в гидридах с ионно-ковалентным типом связи не оказывает тормозящего влияния на поглощение водорода почти вплоть до формирования сплошной корки из новой фазы.
- Низкая скорость диффузии водорода в гидридной фазе с ионно-ковалентным типом связи сильно замедляет скорость гидрирования после формирования сплошной корки гидрида. Это объясняет очень низкие скорости поглощения водорода, например, магнием на финальной стадии формирования гидрида. Ускорение этого процесса возможно, по-видимому, только за счет уменьшения диффузионных путей, то есть за счет измельчения порошка металлгидрида.

Выделение водорода

- Начиная уже с умеренных температур скорость выделения водорода из гидридов металлов с металлическим типом связи, как правило, определяется скоростью десорбции, зависящей, в свою очередь, от степени чистоты поверхности. На финальных стадиях скорость выделения водорода из таких объектов может лимитироваться скоростью разложения гидридной фазы.
- Поскольку скорость десорбции водорода с поверхности гидридов с ионноковалентным типом связи очень низка, требуется нагрев до значительных температур для выделения первых порций водорода. Образовавшиеся после этого зародыши металлической фазы открывают путь «быстрой» десорбции, и через эти все увеличивающиеся в объеме каналы и происходит интенсивное выделение остального водорода из гидрида ме-

талла. Нанесение активирующих покрытий на поверхность таких металлгидридов может снизить активационные барьеры для десорбции первых порций водорода, уменьшив, таким образом, начальную температуру выделения водорода.

- Распределение частиц порошка металлгидрида по размерам частиц оказывает влияние на скорость выделения водорода. Узкое распределение, достигаемое, например, просеиванием, позволяет заметно увеличить ресурс работы металлгидридного аккумулятора, работающего в режиме отбора постоянного потока водорода.

Выводы

Проведено экспериментальное исследование ряда металлгидридов, обладающих металлическим и ионно-ковалентным типом связи. Предложены математические модели, описывающие кинетику поглощения и выделения водорода, и путем сопоставления с экспериментальными результатами показана их адекватность. Проанализированы факторы, влияющие на скорости поглощения и выделения водорода гидридами металлов, и пути их оптимизации.

Работа выполнена при финансовой поддержке NORSTORE, project No 46-02 "Integration of advanced H storage materials and systems into the hydrogen society".

Литература

1. L. Zaluski, A. Zaluska, P. Tessier, J.O. Strom-Olsen, R. Schulz. Catalytic effect of Pd on hydrogen absorption in mechanically alloyed Mg_2Ni , $LaNi_5$ and $FeTi$. J. Alloys Comp. 1995; 217: 295-300.
2. G. Liang, S. Boily, J. Huot, A. Van Neste, R. Schulz. Mechanical alloying and hydrogen absorption properties of the Mg-Ni system. J. Alloys Comp. 1998; 268:302-306.
3. H. Imamura, N. Sakasai, T. Fujinaga. Characterization and hydriding properties of Mg-graphite composites prepared by mechanical grinding as new hydrogen storage materials. J. Alloys Comp. 1997; 253-254:34-37.
4. Zaluska, L. Zaluski, J.O. Strom-Olsen, R. Schulz, US Patent Application No. US08-645 352.