

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С ВОДОРОДОМ СПЛАВОВ Mg-PZM-Ni И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

**Борисов Д.Н.^(1,2), Фурсиков П.В.^(1,3), V.A. Yartys⁽²⁾, Allan Schrøder Pedersen⁽³⁾,
Тарасов Б.П.^{(1)*}**

⁽¹⁾ Институт проблем химической физики Российской академии наук,
142432 г. Черноголовка Московской обл., пр. Семёнова, 1

⁽²⁾ Institute for Energy Technology (IFE), Norway

⁽³⁾ Materials Research Department (AFM), Risø National Laboratory (RNL), Denmark

* Тел.: +7-096-5221743, Факс: +7-096-5155420, E-mail: btarasov@icp.ac.ru

Введение

Как водород-аккумулирующий материал большой интерес представляют сплавы магния в области тройной эвтектики (состав 70-75 мас.% Mg – 6-9 мас.% (La)Mm – 19-21 мас.% Ni), состоящие из фаз Mg, Mg₂Ni и La(Mm)₂Mg₁₇. Эти сплавы способны поглощать до 5.4-5.8 мас.% H₂ при 520-550 К и 1.0-1.5 МПа, из образующихся гидридных фаз водород выделяется при 610-620 К и 0.15-0.20 МПа, а при многократном проведении циклов гидрирование-дегидрирование сорбционные характеристики существенно не изменяются [1,2].

Целью работы являлось детальное изучение процесса взаимодействия водорода со сплавами магния в области тройной эвтектики (72%Mg – 8%La – 20%Ni, 72%Mg – 8%Mm – 20%Ni) и изучение влияния добавок интерметаллических соединений La_{1-x}Mm_xNi₅ на кинетику гидрирования магниевого сплава.

Результаты и обсуждение

Гидрирование проводилось при давлении водорода 1.5-5 МПа и температурах 473-573 К. Оказалось, что для первого гидрирования желательно измельчение сплавов до размеров менее 200 мкм, а сплавы с меньшей зернистостью эвтектики гидрируются быстрее, чем сплавы с крупной зернистостью. Продуктами взаимодействия с водородом сплава 72%Mg – 8 % Mm(La) – 20%Ni является смесь 3 гидридных фаз: MgH₂, Mm(La)H₃ и Mg₂NiH₄; исходное интерметаллическое соединение Mm(La)₂Mg₁₇ распадается с образованием MgH₂ и Mm(La)H₃.

При повторении циклов «сорбция H₂ ⇌ десорбция H₂» сплав измельчается и после 5 циклов 90% порошка имеют размеры 20–100 мкм.

На изотермах десорбции в системах (Mg–La–Ni) – H₂ и (Mg–Mm–Ni) – H₂ при температурах 573-673 К отчетливо проявляются 2 плато, соответствующие фазовым переходам в системах Mg₂Ni–H₂ и Mg–H₂ с теплотами образования гидридов -70 и -75 кДж/моль.

Сравнение данных оптической микроскопии, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и рентгенофазового анализа, полученных с поверхности микрошлифа исходного сплава Mg-La-Ni и с поверхности этого же микрошлифа, подвергнутой воздействию водорода при 573 К и 3 МПа H₂, показывает, что в процессе гидрирования структура поверхности претерпевает заметные изменения (рис. 1, 2).

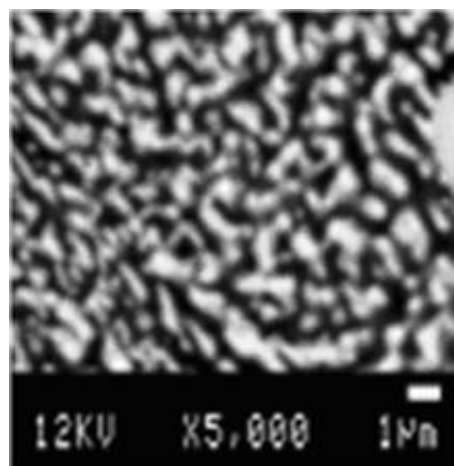


Рис. 1. СЭМ изображение поверхности исходного сплава.

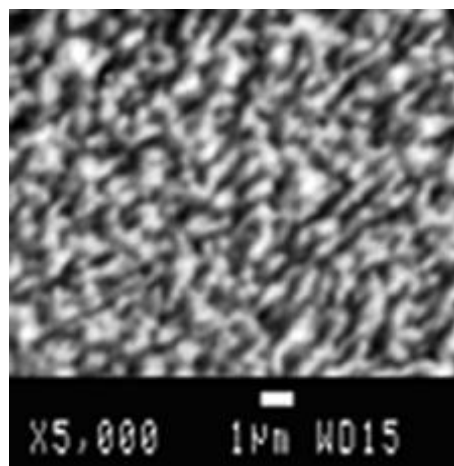


Рис. 2. СЭМ изображение поверхности сплава после гидрирования.

При небольшой степени гидрирования сплава на рентгенограмме поверхности

исчезают линии фазы $\text{La}_2\text{Mg}_{17}$ и проявляется фаза гидроксида лантана, но линии, отвечающие фазам MgH_2 и Mg_2NiH_4 , не наблюдаются (рис.3). Можно полагать, что на первом этапе взаимодействия происходит гидрогенолиз фазы $\text{La}_2\text{Mg}_{17}$, причем реакция проходит на значительную глубину от поверхности компактного образца. По-видимому, это связано с тем, что скорость диффузии водорода по границам зерен и фаз значительно превышает скорость его диффузии вглубь самих зерен.

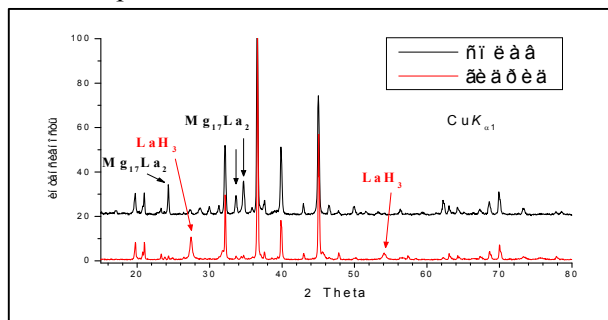


Рис.3. Дифрактограмма поверхности сплава до и после гидрирования.

Сравнение изображений поверхности до и после гидрирования на оптическом микроскопе (Рис. 4), как и СЭМ-микрофотографий (Рис. 1, 2) свидетельствует об уменьшении размеров зерен при гидрировании, что также может служить подтверждением процесса распада одной из фаз на начальном этапе гидрирования.

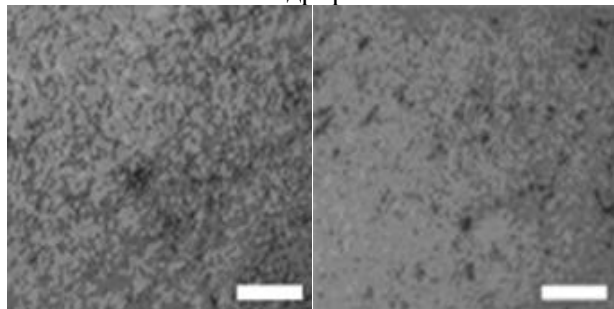


Рис. 4. Изображения в светлпольном режиме исходной (слева) и прогидрированной поверхностей (масштабная планка 10 мкм).

Механохимической обработкой прогидрированных смесей сплавов Mg-Mm(La)-Ni и La(Mm)Ni_5 приготовлены водород-аккумулирующие композиты с разными соотношениями компонентов. Проведенные исследования показали, что композиты однородны, не содержат новых фаз, имеют размер частиц 10-80 мкм.

Изучены процессы гидрирования и дегидрирования полученных композитов.

Установлено, что композиты взаимодействуют с водородом значительно быстрее, чем исходные смеси порошков. На изотермах, полученных при температурах 523 – 573 К, видны два плато, соответствующие фазовым переходам в системах $\text{Mg}_2\text{Ni-H}_2$ и Mg-H_2 (из-за малого количества вещества изотермы в системах $\text{La(Mm)Ni}_5\text{-H}_2$ и La(Mm)-H_2 не проявляются) (Рис. 5).

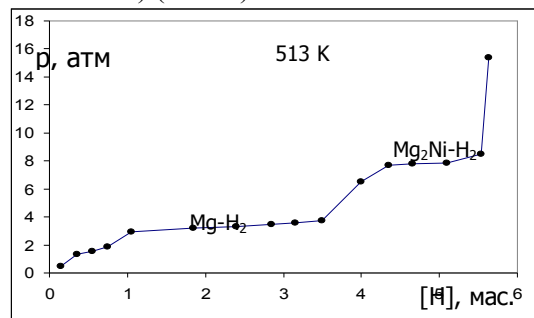


Рис.5. Изотермы десорбции в системе $\{\text{Mg-Mm(La)-Ni} + 2\% \text{La(Mm)Ni}_5\} - \text{H}_2$.

Установлено, что скорость гидрирования композитов определяется эффективностью теплообмена, ёмкость по водороду составляет приблизительно 5 масс. % и сохраняется при многократном повторении циклов «сорбция H_2 $\leftrightarrow$ десорбция H_2 ».

Вывод

Установлено, что наилучшей кинетикой гидрирования обладают сплавы с высокой зернистостью, а добавки интерметаллического соединения состава La(Mm)Ni_5 приводят к увеличению скорости поглощения водорода и снижению температуры дегидрирования.

Работа выполнена в рамках Соглашения «Интеграция в водородное сообщество» NORSTORE № 46-02 и Молодежной программы «Глобальная энергия».

Литература

1. Тарасов Б.П., Фокин В.Н., Борисов Д.Н., Гусаченко Е.И., Клямкин С.Н., Яковлева Н.А., Шилкин С.П. Аккумулирование водорода сплавами магния и редкоземельных металлов с никелем. Альтернативная энергетика и экология (ISJAE), 2004;(1):47–52.
2. Клямкин С.Н., Лукашев Р.В., Тарасов Б.П., Борисов Д.Н., Фокин В.Н., Яртысь В.А. Водородсорбирующие композиты на основе магния. Сборник трудов II Межд. семинара "Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами" (IHISM-04) 2005;2-7.