

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ И МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ РАЗЛОЖЕНИЯ MgH_2

Евард Е.А.*, Войт А.П., Габис И.Е., Клямкин С.Н.¹⁾, Лукашев Р.В.^{1,2)}, Тарасов Б.П.²⁾

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

¹⁾ МГУ, 119992, Москва

²⁾ ИПХФ РАН, 142432, г. Черноголовка, Московская обл.

*Факс: +7 (812) 4284449 email: E.Evard@paloma.spbu.ru

Введение

Гидрид магния благодаря высокому содержанию в нем водорода (более 7.5 вес %) является одним из наиболее перспективных материалов для его хранения. Однако скорости поглощения/выделения водорода в магнии неудовлетворительны для широкого промышленного применения. Улучшение кинетических характеристик может быть достигнуто за счет добавления катализаторов [1]; формирования нанокомпозитов с низкотемпературными гидридами [2]; химической модификации с использованием органических материалов и графит-магниевого композитов [3]; размалывания в шаровых мельницах [4]. При этом могут модифицироваться поверхностные или объемные свойства материала, или одновременно и те и другие.

Однако все исследователи для описания процесса десорбции используют уравнение Аврамы-Ерофеева и на его основе получают оценки кинетических параметров десорбции водорода из гидрида магния (и/или его сплавов) [5,6]. По нашему мнению, это не вполне корректный подход. Требуется детальное описание отдельных стадий сложного процесса дегазации MgH_2 .

Детали эксперимента

Гидрид магния получали прямым синтезом из предварительно механически измельченного магния и водорода высокой чистоты (99,999%). Синтез проводили при температуре 400-470 °С и давлении до 30 МПа. Состав продукта контролировали по количеству поглощенного водорода с последующим рентгенографическим анализом. Используемый в работе MgH_2 содержал до 4-5 масс.% металлического магния. После синтеза гидрид магния в перчаточном боксе помещали в герметичные контейнеры.

Десорбционные исследования проводились на высоковакуумной установке с диапазоном рабочих давлений 10^{-5} – 10^5 Па. Для минимизации окисления образцы (обычно 30 – 40 мг) извлекались из герметичных капсул и загружались в герметичный же автоклав в азотной ка-

мере. Затем автоклав монтировали к десорбционной установке и откачивали до 10^{-4} – 10^{-5} Па.

Десорбция водорода из гидрида осуществлялась путем линейного нагрева автоклава с образцом с помощью внешнего нагревателя (нихромовой печи), управляемой от ЭВМ. Для улучшения теплопередачи от стенок автоклава к образцу в рабочую камеру подавался водород при давлении 13.33 кПа. При десорбции нагревался только автоклав (внутренний объем 3-4 мл), а в экранированной рабочей камере с объемом 315 мл газ поддерживался при постоянной (комнатной) температуре. Выделение водорода из гидрида приводило к росту давления в рабочей камере. Давление регистрировалось с помощью емкостных датчиков Varian CeramCel. Давление в рабочей камере при десорбции изменялось от 13.33 до 20-24 кПа.

В той же рабочей камере проводилось насыщение магния водородом при давлении около 100 кПа и температуре 250 °С.

Результаты и обсуждение

По описанной методике получили серию кривых дегазации гидрида магния со скоростями 0.2, 0.1, 0.05 и 0.025 К/с. Экспериментальные данные представляют собой S-образные кривые роста давления в рабочей камере. Однако для нас удобнее иметь кривые в виде десорбционных пиков (Рис.1). Повторные эксперименты показали хорошую воспроизводимость данных.

При увеличении в два раза начального давления в рабочей камере с образцом и нагреве с той же скоростью кривые дегазации практически совпадают. Этот факт и воспроизводимость данных говорят о том, что 1) температура порошка при десорбции благодаря заполнению реактора водородом очень близка к температуре автоклава; 2) использованные низкие давления водорода не оказывают заметного влияния на кинетику дегазации гидрида магния.

Анализ данных с помощью уравнения Аврамы не позволил удовлетворительно аппроксимировать модельной кривой экспериментальную ни при каких разумных значениях

энергии активации и характеристического параметра процесса зародышеобразования и роста зародышей.

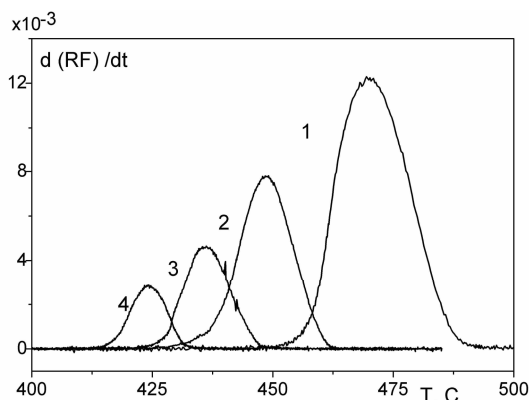


Рис.1. Десорбция из MgH_2 . Кривые со скоростями нагрева: 1–0.2, 2–0.1, 3–0.05, 4–0.025 K/c.

Мы полагаем, что стадия зародышеобразования играет наиболее важную роль в процессе дегазации MgH_2 . Из-за низкой (по сравнению с металлами) концентрации свободных электронов велик активационный барьер E_{hydr} для рекомбинации атомов водорода в молекулу, и поэтому десорбционный поток, на начальной стадии идущий с поверхности гидрида, чрезвычайно мал. Однако, когда появляется зародыш металлической фазы на поверхности гидрида (410–430°C), десорбция с него идет с гораздо большей скоростью, т.к. $E_{met} < E_{hydr}$. Т.е. металлический магний на поверхности порошинок становится главным каналом десорбции водорода. После этого лимитирующим фактором становится, вероятнее всего, движение межфазной границы гидрид- α -раствор.

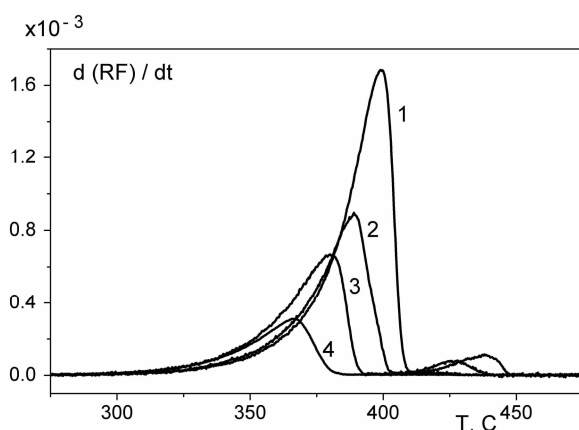


Рис.2. Десорбция из частично гидрированного магния. Скорость нагрева 0.1 K/c. Степень гидрирования: 1–0.43, 2–0.27, 3–0.21, 4–0.10.

Была также проведена дегазация частично гидрированного магния. Гидрирование проводилось в той же рабочей камере при 100 кПа и

250°C в течение 12–60 ч. Были получены образцы с различной степенью гидрирования – 0.43, 0.27, 0.21, 0.10. Затем проводилась дегазация по стандартной методике (см. Рис.2). Образцы со степенью гидрирования 0.21, 0.10 демонстрируют один пик десорбции, со степенью 0.43, 0.27 – два. Второй пик имеет максимум при 425–440°C и связан с дегазацией частиц, на которых завершилось формирование гидридной корки. Первый пик – это десорбция из частиц, где корка гидрида еще не сформирована. Здесь заметное выделение водорода начинается с 330–340°C, а заканчивается в зависимости от степени гидрирования при 380–410°C. Смещение начала десорбции в более низкие температуры связано именно с тем, что на поверхности порошинки уже имелся участок твердого раствора – металлического магния, через который и происходила десорбция.

Выводы

Получена серия кривых разложения гидрида магния при линейном нагреве в атмосфере водорода. Показано, что кинетические кривые не могут быть удовлетворительно описаны на основе уравнения Аврами. Предложен механизм дегазации в отсутствие и при сформированной корке гидрида.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 03-03-32568 и NORSTORE, project No 46-02.

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.
5. J. Huot, G. Liang, S. Boily, A. Van Neste, R. Schulz. Structural study and hydrogen sorption kinetics of ball-milled magnesium hydride. - J. Alloys Comp. 1999;293–295:495–500.
6. J.F. Fernandez, C.R. Sanchez. Rate determining step in the absorption and desorption of hydrogen by magnesium. J. Alloys Comp. 2002;340:189–198.