

ПОГЛОЩЕНИЕ И ВЫДЕЛЕНИЕ ВОДОРОДА СПЛАВОМ $Zr_{0,8}Ti_{0,2}Mn_{0,74}Fe_{1,26}$

В.М. Ажжа, Д.В. Виноградов, В.Г. Колобродов, М.А. Тихоновский
Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,
г. Харьков, Украина; E-mail: vinogradov@kipt.kharkov.ua

Описана методика и установка для исследования процессов взаимодействия водорода с различными сплавами. Приведены результаты исследований процессов сорбции-десорбции водорода сплавом $Zr_{0,8}Ti_{0,2}Mn_{0,74}Fe_{1,26}$ с помощью данной установки.

ВВЕДЕНИЕ

Одной из основных проблем водородной энергетики является нахождение дешевого и безопасного способа обратимого хранения водорода [1]. Перспективным путем решения этой проблемы является хранение водорода в связанном виде в гидридах различных металлов и сплавов [2-4]. При этом достигается достаточно высокое содержание водорода. Рекордные значения достигнуты в гидридах интерметаллических соединений. Так, Mg_2FeH_6 имеет самую высокую объемную плотность водорода (150 кг/м^3); $BaReH_9$ имеет наибольшее атомное содержание водорода (4,5 атома водорода на атом металла); $LiBH_4$ обладает самой высокой водородной плотностью по массе (18 мас. %) [2].

Перспективы применения сплавов – аккумуляторов водорода для хранения и его использования зависят от решения нескольких задач, основными из

которых являются увеличение водородной емкости, оптимизация условий сорбции-десорбции и повышения циклической устойчивости аккумулятора. Разумеется, стоимость материалов также является одним из решающих факторов. Интерметаллические соединения, используемые в качестве аккумуляторов водорода, состоят, как правило, из металлов двух типов: гидридообразующих (Ti, Mg, Zr, PЗМ и др.) и катализаторов (Ni, Cr, Fe, Mn и др.). Кристаллическая структура интерметаллидов играет очень важную роль при формировании гидридов, так как атомы водорода при гидрировании заполняют определенные позиции («пустоты») в кристаллической ячейке. В таблице приведены данные о некоторых интерметаллидах, перспективных в качестве аккумуляторов водорода. К ним относятся фазы Лавеса со структурой С-15, в частности на основе циркония и железа.

Характеристики интерметаллидов, перспективных для хранения водорода [2]

Металлическая фаза	Плотность сплава (гидрид), г/см ³	H, мас. %	Температура выделения H, К	Давление выделения H, МПа
LaNi ₅	8,3(6,6)	1,4	293	0,12...0,15
La _{0,7} Mm _{0,3} Ni ₅	8,2(6,5)	1,4	293	0,35...0,40
TiFe	6,9(5,5)	1,7	293	0,1...0,2
(TiZr)(Mn,V,Fe,Gr) ₂	6...7(5...6)	1,8...2,2	293	0,1...1,0
Mg ₂ Ni	3,4(2,7)	3,7	523	0,12...0,15
Mg-Mm-Ni	2,5(2,1)	5...5,4	573	0,3...0,1

Основным направлением улучшения характеристик этих соединений как аккумуляторов водорода является целенаправленное легирование, причем в качестве основных легирующих элементов используются титан и марганец. Легирование приводит к существенному изменению сорбционной емкости соединений, а также условий (температуры и давления) и скорости взаимодействия с водородом. В настоящей работе исследовалось взаимодействие водорода со сплавом состава $Zr_{0,8}Ti_{0,2}Mn_{0,74}Fe_{1,26}$.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для исследований процессов взаимодействия водорода с различными материалами была создана

установка, упрощенная схема которой изображена на рис. 1.

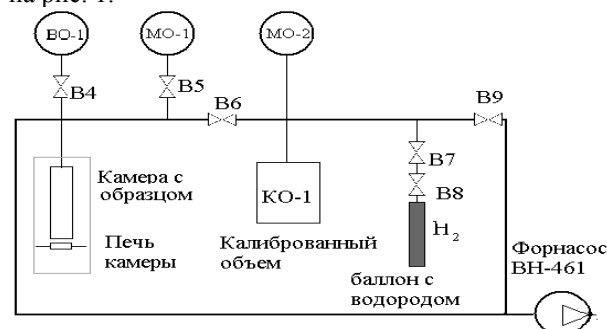


Рис. 1. Схема установки для исследования процессов взаимодействия водорода с различными материалами

Установка состоит из рабочей камеры с исследуемым образцом, системы напуска, системы измерения давления, системы вакуумирования и регенерации образца. Рабочая камера представляет собой неразборный цилиндрический контейнер с образцом диаметром 10 мм, длиной 140 мм, изготовленный из нержавеющей стали, который подсоединяется к другим системам установки с помощью штуцерного соединения. При замене исследуемого образца нижняя часть цилиндрического контейнера срезается, образец заменяется и контейнер заваривается при помощи аргоно-дуговой сварки. В процессе экспериментов контейнер помещался в электропечь, и его температура могла устанавливаться от комнатной до 700 °С.

Температура контейнера измеряется хромель-алюмелевой термопарой. Для повышения чувствительности измерений все трубопроводы измерительной части установки выполнены из капилляров (нержавеющая сталь) диаметром 1,6 мм. Система напуска предназначена для напуска дозированного количества водорода в рабочую камеру и состоит из калиброванного объема с образцовым манометром, баллона высокого давления с водородом емкостью 3 л и вентилей В6-В9. Калиброванный объем с образцовым манометром (2,5 кгс/см²) составляет 76,4 см³.

Система измерения давления предназначена для измерения давления водорода в рабочей камере в процессе эксперимента и состоит из масляного дифманометра, образцового вакуумметра, образцового манометра и вентилей В1-В5. В зависимости от величины давления в рабочей камере при помощи вентилей В3, В4 и В5 к камере подсоединялся нужный манометр. Система вакуумирования и регенерации образца предназначена для откачки рабочей камеры при ее присоединении к установке и для откачки десорбируемого водорода в процессе подготовки образца к эксперименту. Система состоит из форвакуумного насоса, образцового вакуумметра и вентилей. Все объемы установки измерены с помощью гелиевой методики [5]. Часть установки для измерения объемов по гелиевой методике на рис. 1 не показана. При замене образца или манометров производится новое измерение соответствующих объемов. Трубопроводы, рабочая камера, калиброванный объем позволяют проводить эксперименты с давлением водорода до 5,0 МПа.

Исследуемый материал взвешивался, загружался в рабочую камеру, которая после заварки подсоединялась к установке и откачивалась форвакуумным насосом до давления 1 Па. После проверки герметичности всех частей установки рабочая камера с исследуемым образцом помещалась в электропечь. Все вентили закрывались. Затем при помощи вентилей В7 и В8 в калиброванный объем из баллона напускался водород. Давление измерялось манометром МО-2. Для измерения давления в рабочей камере в зависимости от его величины к камере подсоединялся один из измерителей давления: дифманометр, образцовый вакуумметр или МО-1. После этого с помощью вентилей В6 в камеру напускалось дозированное количество водорода. Вентиль В6 закрывался, и исследуемый материал взаимодействовал с водородом; равновесное давление измерялось соответствующим манометром. При небольших давлениях (до 1,0 МПа), когда отклонение поведения водорода от идеального газа незначительно, объем впущенного газа V_H определяется по формуле.

метр, образцовый вакуумметр или МО-1. После этого с помощью вентилей В6 в камеру напускалось дозированное количество водорода. Вентиль В6 закрывался, и исследуемый материал взаимодействовал с водородом; равновесное давление измерялось соответствующим манометром. При небольших давлениях (до 1,0 МПа), когда отклонение поведения водорода от идеального газа незначительно, объем впущенного газа V_H определяется по формуле.

$$V_H = V_{ко} * (P_1 - P_2) / P_2, \quad (1)$$

где $V_{ко}$ – калиброванный объем (КО); P_1 и P_2 – начальное и конечное давление в КО. При давлениях выше 1,0 МПа определяется масса впущенного водорода:

$$m_H = V_{ко}(\rho_1 - \rho_2), \quad (2)$$

где ρ_1 и ρ_2 – начальная и конечная плотности водорода, определенные по справочнику [6]. Объем поглощенного водорода равен

$$V_a = V_H - V_{гф}, \quad (3)$$

где $V_{гф}$ – объем водорода в газовой фазе, определяемый как

$$V_{гф} = (V_m P_p + V_k P_p T_1 / T_2) / P_0. \quad (4)$$

Здесь V_m – объем манометра и подводных капилляров, находящийся при комнатной температуре; P_p – равновесное давление в камере; T_1 – комнатная температура; T_2 – температура камеры; V_k – объем камеры с образцом; P_0 – нормальное давление 0,1 МПа.

Исследование процессов взаимодействия водорода с материалами производилось в основном методом измерения изохор и количества поглощенного водорода. В камеру напускалось дозированное количество водорода и измерялась зависимость равновесного давления от температуры образца при фиксированном объеме впущенного водорода. После нагрева образца до 600 °С электропечь выключалась, и измерялся обратный ход зависимости P от T . Исследования процессов взаимодействия можно проводить, измеряя изотермы сорбции водорода. В этом варианте исследований сначала устанавливается заданная температура камеры с исследуемым образцом, а затем в камеру напускается дозированное количество водорода и измеряется величина равновесного давления, т.е. снимается зависимость V от P при постоянной температуре. Перед проведением каждого эксперимента проводилась десорбция поглощенного водорода при температуре 600 °С и давлении 1 Па. В экспериментах в контейнер насыпалось 5 г сплава в размолотом состоянии. Величина порошинок составляла <400 мкм. В качестве адсорбата использовался водород технической марки А. Необходимо отметить, что в условиях наших экспериментов объем камеры с измерительным манометром был равен 32,7 см³.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2-4 приведены результаты первой серии экспериментов по изучению процессов взаимодействия водорода со сплавом $Zr_{0,8}Ti_{0,2}Mn_{0,74}Fe_{1,26}$. При первом насыщении сплава (см. рис. 2, кривая 1)

вплоть до температуры 130 °С водород поглощался сравнительно медленно (участок от +20 до 130 °С). При 130 °С наблюдался резкий скачок степени поглощения водорода с ростом температуры. В точке, соответствующей 135 °С и 0,1 МПа остаточного давления, степень поглощения с ростом температуры резко снизилась, а затем стала плавно повышаться. При 180 °С и 0,06 МПа остаточного давления наблюдалось максимальное количество поглощенного водорода, после чего при увеличении температуры сплав начал незначительно десорбировать водород вплоть до 600 °С. При обратном ходе (см. рис. 2, кривая 1') степень поглощения практически не менялась до температуры ~300 °С, после чего наблюдался монотонный рост степени поглощения с уменьшением температуры.

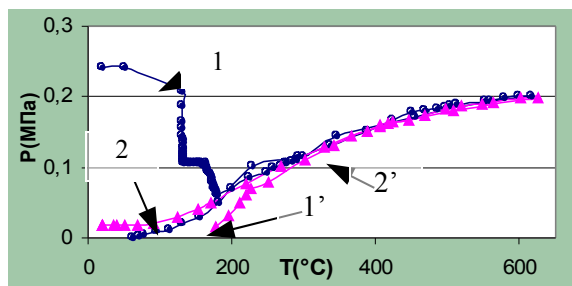


Рис. 2. Зависимость остаточного давления водорода в камере от температуры. Первое наводороживание – кривые 1 (нагрев) и 1' (охлаждение). Последующее наводороживание – кривые 2 (нагрев) и 2' (охлаждение)

После первого нагрева и охлаждения в водородной атмосфере максимальная величина поглощения наблюдалась при низких, в нашем случае комнатных, температурах. При повторном и последующих насыщениях сплав начинал поглощать водород сразу при комнатной температуре.

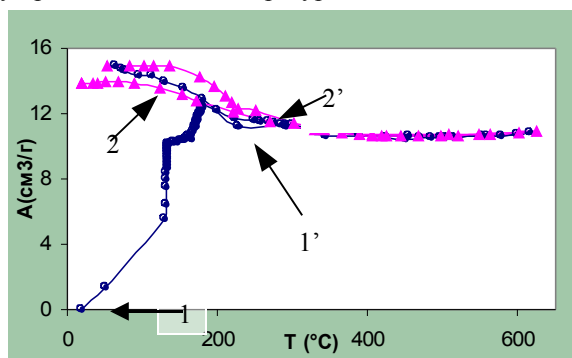


Рис. 3. Зависимость объема поглощенного сплавом водорода от температуры (обозначения те же, что и на рис. 2)

Эффект «активации» сплава при насыщении водородом на данном сплаве ранее не наблюдался. Возможны различные объяснения этого эффекта.

Во-первых, при размоле сплава на поверхности порошка может образоваться тонкая пленка окисла, препятствующая поглощению водорода при низких температурах. После её восстановления при некоторой температуре процесс поглощения значительно ускоряется. Не исключено, однако, что эффект «активации» может быть связан с фазовыми превращениями, происходящими в сплаве при его нагревании в среде водорода. В пользу этого процесса может свидетельствовать наличие точек перегиба на кривых (рис. 3) между следующими температурными участками: 1) 20...130 °С; 2) 130...135 °С; 3) 135...145 °С; 4) 145...155 °С; 5) 155...170 °С; 6) 170...600 °С.

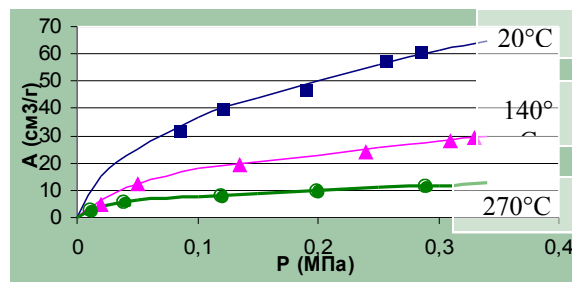


Рис. 4. Изотермы поглощения водорода сплавом $Zr_{0,8}Ti_{0,2}Mn_{0,74}Fe_{1,26}$ при различных давлениях (■ – 20 °С, ▲ – 130 °С, ● – 270 °С)

Таким образом, для установления механизма «активации» необходимо проведение дополнительных исследований, в первую очередь, структурного плана.

ЛИТЕРАТУРА

1. В.М. Ажажа, Т.А. Пономаренко, М.А. Тихоновский., А.Г. Шепелев, Д.В. Виноградов. Материалы для хранения водорода: анализ тенденций развития на основе данных об информационных потоках // Вопросы атомной науки и техники. Серия «Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники». 2006. №1, с. 145–152.
2. Б.П. Тарасов. Металлогидридные системы обратимого хранения водорода // Материалы II Международного симпозиума «Безопасность экономика водородного транспорта». IFSSENT-2003, с. 38.
3. А.Б. Рябов. Новые аспекты кристаллохимии металлогидридов // Материалы VII Международной конференции «Водородное материаловедение и химия углеродных материалов». 2003, с. 254–257.
4. Н.М. Власов, А.И. Соловей, И.И. Федик, А.С. Черников. Сплавы – накопители водорода и их предельные возможности по обратимой сорбции водорода // Материалы VII Международной конференции «Водородное материаловедение и химия углеродных материалов». 2003, с. 154–157.
5. Н.В. Кельцов. Основы адсорбционной техники. М.: «Химия», 1984, с. 592.
6. Н.Б. Варгафтик. Справочник по теплофизическим свойствам газов. М.: «Наука», 1972, с. 720.

ПОГЛИНАННЯ ТА ВИДІЛЕННЯ ВОДНЯ СПЛАВОМ $Zr_{0,8}Ti_{0,2}Mn_{0,74}Fe_{1,26}$

В.М. Ажажа, Д.В. Виноградов, В.Г. Колобродов, М.А. Тихоновський

Описана методика та установка для дослідження процесів взаємодії водню з різними сполуками. Приведені результати досліджень процесів сорбції-десорбції водню сполукою $Zr_{0,8}Ti_{0,2}Mn_{0,74}Fe_{1,26}$ з допомогою данної установки.

SORPTION AND DESORPTION OF HYDROGEN BY $Zr_{0,8}Ti_{0,2}Mn_{0,74}Fe_{1,26}$ ALLOY

V.M. Azhazha, D.V. Vinogradov, V.G. Kolobrodov, M.A. Tikhonovsky

The technique for research of processes of interplay of hydrogen with different alloys is described. Here we shows the results of researches of processes of a sorption-desorption of hydrogen by alloy $Zr_{0,8}Ti_{0,2}Mn_{0,74}Fe_{1,26}$ with the help of the given technique.