

На правах рукописи

Бурлакова Марина Александровна

**ВЫЯВЛЕНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ АККУМУЛИРОВАНИЯ ВОДО-
РОДА СПЛАВАМИ МАГНИЯ**

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени кандидата
технических наук**

Автор:



Москва 2012

Работа выполнена в Национальном исследовательском ядерном университете
«МИФИ» (НИЯУ МИФИ)

Научный руководитель: кандидат технических наук
Баранов Виталий Георгиевич,
НИЯУ МИФИ

Официальные оппоненты: доктор технических наук
Юхимчук Аркадий Аркадьевич,
начальник НИО, ФГУП РФЯЦ-ВНИИЭФ»

доктор физико-математических наук
Писарев Александр Александрович,
профессор, НИЯУ МИФИ

Ведущая организация: ИРТМ НИЦ «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ»

Защита состоится «26» декабря 2012 г. в 16 часов 30 минут
на заседании диссертационного совета Д 212.130.04 НИЯУ МИФИ
по адресу: 115409, г. Москва, Каширское шоссе, д. 31

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИЯУ МИФИ

Автореферат разослан « 22 » ноября 2012 г.

Просим принять участие в работе совета или прислать отзыв в одном экземпляре,
заверенном печатью организации, по адресу НИЯУ МИФИ.

Ученый секретарь диссертационно-
го
совета
д.ф.-м.н., профессор

Чернов И.И.



ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы

В настоящее время в России развитию водородной энергетики уделяется большое значение, и это направление входит в список приоритетных на ближайшие годы. Интенсивное развитие водородной энергетики невозможно без разработки эффективных способов накопления, транспортировки и хранения водорода. Проблема особенно актуальна для транспортных систем в связи с необходимостью использовать экологически чистое топливо, а также с исчерпанием запасов органического топлива к концу 21 века. Из всех способов хранения водорода на борту автомобиля (выработка на ходу, сжатие газообразного водорода, сжижение водорода) аккумулялирование водорода в твердофазном связанном состоянии в гидридах металлов и интерметаллических соединениях (ИМС) является наиболее безопасным и на сегодняшний день технически реализуемым направлением. Такой способ хранения водорода может служить основой для разработки экономичных и безопасных систем разделения и очистки водородсодержащих газовых смесей, получения водорода высокой чистоты, и использоваться для получения энергии (например, в транспортных средствах).

Для высокотемпературного аккумулялирования водорода наиболее привлекательным является гидрид магния (MgH_2), так как магний широко распространен в природе и относительно недорог. Для MgH_2 характерно высокое массовое (до 7,65 мас.%) и объемное ($0,11 \text{ г/см}^3$) содержание водорода. Однако для реализации процесса сорбции и десорбции водорода магнием необходимы очистка его от примесей, а также требуются высокие давления (до нескольких десятков МПа) и температура (порядка 400–500 °С). К тому же MgH_2 имеет неудовлетворительные показатели циклической стабильности и не способен аккумулялировать и отдавать водород в течение большого количества циклов при условии сохранения своих емкостных характеристик. Высокая термическая стабильность MgH_2 , недостаточно высокие скорости сорбции водорода магнием и десорбции из гидрида, длительный процесс термической активации, а также неполное превращение Mg в гидрид MgH_2 обусловили широкий поиск возможностей улучшения указанных характеристик.

Для увеличения скорости сорбции и десорбции водорода используют интерметаллические соединения магния и катализаторы. Обратимая сорбция водорода ИМС на основе магния осуществляется при температурах 300–400 °С и умеренных давлениях водорода (1–5 МПа). Эти материалы способны обратимо поглощать до 4–7 мас. % водорода. Помимо высокого содержания водорода магниевые сплавы яв-

ляются доступными, так как более 90% массы сплава приходится на достаточно дешевый магний.

Одним из наиболее перспективных подходов для устранения указанных недостатков является метод механической обработки (механический помол, механическое сплавление, реактивный помол, а также альтернативные методы синтеза композитов на основе магния) в высокоэнергетических мельницах, которые позволяют не только измельчать пробы, но и получать метастабильные материалы, обладающие достаточной скоростью сорбции–десорбции и высоким содержанием водорода.

Выбор количественного и качественного состава многокомпонентных систем на основе магния, определение оптимальных условий сорбции–десорбции водорода невозможно без изучения процессов, протекающих при взаимодействии сплавов с водородом. В этой связи установление закономерностей влияния состава, структуры и режимов механического помола сплавов на основе магния на водородсорбционные свойства является актуальным направлением исследований.

Цель работы

Целью работы явилось установление закономерностей влияния состава и предварительной обработки на водородсорбционные свойства сплавов на основе магния.

Для достижения указанной цели решены следующие задачи.

1. Обоснован выбор составов сплавов на основе магния для проведения исследования.
2. Разработана методика для изучения характеристик процессов сорбции и десорбции водорода в исследуемых сплавах.
3. Модернизированы инструментальные средства для реализации процессов сорбции и десорбции водорода в исследуемых сплавах.
4. Методами рентгенографии, термогравиметрии, масс-спектрометрии, лазерной дифракции, электронной и оптической микроскопии, а также с помощью волюметрических измерений установлены закономерности влияния состава и структуры магниевых сплавов на их водородсорбционные свойства.
5. Изучено влияние режимов помола, а также газовой среды, используемой в процессе помола образцов сплавов на основе магния, на показатели водородоемкости и кинетику сорбции–десорбции водорода.

Научная новизна работы:

1. Показано, что сплав на основе магния 81,4Mg–13,3Ni–5,3Mm (Mm – смесь редкоземельных элементов (РЗЭ): Ce–50%, La–27%, Nd–16%, Pr–5%, других РЗЭ – 2

мас.%) является одним из перспективных для исследований в направлении создания твердотельных накопителей водорода.

2. Впервые установлен факт отсутствия существенной деградации водород-сорбционных свойств порошка сплава $81,4\text{Mg}-13,3\text{Ni}-5,3\text{Mn}$ в результате наращивания количества циклов сорбции–десорбции, в частности, после 60 циклов его водородоемкость снижается по сравнению с максимальным значением не более чем на 10%, что позволяет рекомендовать сплав для твердотельных аккумуляторов водорода.

3. Впервые обнаружено, что концентрация водорода при сорбции–десорбции после повторной активации сплава $81,4\text{Mg}-13,3\text{Ni}-5,3\text{Mn}$, выдержанного на воздухе в течение относительно короткого времени (до 100 ч), составляет ~ 6 мас. %, что на 25 % больше значений, полученных для образцов, не находившихся на воздухе. То есть, выдержка на воздухе после термической активации сплава является важной операцией для достижения максимальной водородоемкости аккумулятора.

4. Установлено, что длительная выдержка на воздухе (~ 4000 ч) приводит к полной деградации свойств порошка, и в дальнейшем после активации этот материал не сорбирует водород.

5. Установлено, что преимущества быстрозакаленного сплава $81,4\text{Mg}-13,3\text{Ni}-5,3\text{Mn}$ перед кристаллическим по кинетике и водородоемкости теряются после первого же цикла сорбции–десорбции водорода.

6. Показано, что увеличение времени обработки в высокоэнергетической планетарной шаровой мельнице положительно влияет на емкостные характеристики сплава $89,7\text{Mg}-3,93\text{Ni}-6,41\text{Ce}$ только при помол в аргоне с суммарным объемным содержанием кислорода и водяного пара менее 0,0003 %. Помол в восстановительной среде водорода снижает водородоемкость сплава

7. Показано, что сплав состава $89,7\text{Mg}-3,93\text{Ni}-6,41\text{Ce}$ обладает относительно высокими показателями водородоемкости (5,0–5,5 мас. %), быстрой кинетикой сорбции–десорбции водорода, но недостаточной циклической стабильностью, в связи с чем предложено использовать данный сплав в качестве рабочего материала высокотемпературного аккумулятора водорода для тех областей отрасли, где не требуется большое количество циклов сорбции–десорбции водорода.

Научная и практическая значимость работы

Результаты исследования позволяют дать ряд обоснованных рекомендаций экспериментаторам и специалистам – разработчикам металлгидридных аккумуляторов водорода по выбору оптимальных режимов механоактивации и химического состава материалов, а также представляют интерес для исследователей, специализирующихся в области физики металлов, твердого тела и материаловедения. Значимость

представляют данные о водородсорбционных свойствах разработанных сплавов на основе магния, в том числе величинах давлений и температур сорбции и десорбции водорода, количестве циклов сорбции–десорбции, которые позволяют прогнозировать характеристики материалов на основе магния для получения образцов с заданными свойствами. Полученные материалы могут быть перспективными для использования на борту транспортных средств в качестве автономных источников водорода многократной перезарядки.

Усовершенствованные в рамках диссертационного исследования методика и инструментальные средства, направленные на оптимизацию процесса сорбции–десорбции водорода, и полученные результаты по улучшению водородоемкости и кинетики сорбции–десорбции могут быть использованы различными исследовательскими группами, ведущими разработки в данной области.

Полученные в ходе диссертационного исследования результаты были использованы при выполнении НИР по проектам:

- ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 г.г., мероприятие № 1.3.2 «Проведение научных исследований целевыми аспирантами»;

- Проект: 2.1.2.7696 «Исследование поведения и состояния водорода в твердом теле» аналитической ведомственной целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы (2006–2008 г.г.)»;

- ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 г.г., мероприятие № 1.2.1 «Проведение научных исследований научными группами под руководством докторов наук»;

а также легли в основу лабораторного практикума «Термодесорбция и абсолютный метод определения содержания водорода в металлических гидридах»: Учебное пособие / В.Г. Баранов, М.А. Бурлакова, А.В. Тенишев, И.И. Чернов. М.: НИЯУ МИФИ, 2012. – 40 с.

Основные положения, выносимые на защиту

- Модернизированная установка и методика определения содержания водорода в металлах и сплавах.

- Закономерности сорбции и десорбции водорода сплавами системы Mg–Ni–мишметалл.

- Закономерности сорбции и десорбции водорода сплавами системы Mg–Ni–Ce.

- Результаты исследования эволюции микроструктуры сплавов на основе магния после термических обработок, механоактивации до и после сорбции–десорбции водорода.

Достоверность научных положений, результатов и выводов

Полученные результаты по кинетике сорбции–десорбции и величине водородоемкости сплавов на основе магния подтверждаются известными теоретическими данными. Экспериментальные данные, полученные различными методами исследования (с помощью термогравиметрии и волюметрических измерений взаимодействия с водородом), согласуются между собой и с экспериментальными результатами других авторов.

Личный вклад автора

Основной объем экспериментальных результатов в части получения сплавов на основе магния и выявления закономерностей аккумуляирования водорода, получен лично автором. Соискатель принимал участие в постановке задач, разработке и усовершенствовании методик по созданию гидридов на основе магния, изучении их сорбционных характеристик и анализе полученных результатов.

Апробация работы

Основные положения работы представлены и обсуждены на следующих научных конференциях и семинарах: Научная сессия МИФИ-2008 (Москва, 2008 г.); Научная сессия НИЯУ МИФИ-2011 (Москва, 2011 г.); VIII Курчатовская молодежная научная школа (Москва, 2010 г.); 2-я Всероссийская школа–семинар «Функциональные наноматериалы для энергетики» (Москва, 2011 г.); IX Курчатовская молодежная научная школа (Москва, 2011 г.), VII Международная школа-конференция молодых ученых и специалистов INISM'11 (Звенигород, 2011 г.); 7-я Российская конференция «Физические проблемы водородной энергетики» (Санкт-Петербург, 2011 г.).

Публикации

По теме диссертации опубликовано 15 работ, из них 4 статьи в реферируемых журналах, входящих в перечень ВАК.

Объем и структура диссертации

Диссертационная работа изложена на 126 страницах, содержит 58 рисунков, 7 таблиц, состоит из введения, трех глав, выводов и списка цитируемой литературы из 130 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цель и поставленные задачи, указана научная новизна полученных результатов и их практическая значимость, изложены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе систематизированы данные об особенностях взаимодействия магния и его интерметаллических соединений с водородом. Описаны методы и подходы, применяемые для активации процессов сорбции и десорбции водорода в металлгидридных системах. Уделено внимание механохимической обработке как методу формирования материалов с улучшенными характеристиками. Обзор литературы завершается заключением, в котором обосновывается выбор объектов исследования и использованных в работе подходов. Сделан вывод о невозможности применения чистого магния в качестве аккумулятора водорода, а также о необходимости применения ИМС с магнием, что позволяет повышать водородоемкость до 6 %, а также достигать большого числа циклов сорбции-десорбции.

Во второй главе представлены методики изготовления исходных наиболее перспективных сплавов на основе систем Mg–Ni–Mn и Mg–Ni–Ce и получения металлических гидридов на основе магния. Представленные данные свидетельствуют о возможности использования материалов, как в кристаллическом (то есть после литья в изложницу или механического помола), так и в быстрозакаленных (то есть после литья расплава на вращающийся медный диск-холодильник со скоростями охлаждения порядка 10^4 – 10^6 °C/с) состояниях. В качестве исходных компонентов для приготовления сплавов использованы металлы: магний, церий, никель и мишметалл, все материалы относятся к классу химически чистых. Литые сплавы образцов приготовлены сплавлением шихты из исходных металлов в графитовых тиглях в электрической печи сопротивления под слоем флюса LiCl–KCl при температуре 700–1000 °C с разливом в массивную стальную изложницу, нагретую до 100 °C. Образцы переплавлялись 3–4 раза с целью получения однородных по составу сплавов.

Быстрозакаленные сплавы получены на установке «Кристалл-702» в виде фрагментов ленты шириной 3–7 мм и толщиной 30–70 мкм.

Из исходных сплавов для проведения экспериментов по изучению их аккумуляющих свойств изготавливались образцы с применением высокоэнергетического помола, который помимо изменения микроструктуры приводит к увеличению количества структурных дефектов и созданию сдвиговых напряжений, что облегчает диффузию водорода в объеме материала и улучшает кинетику сорбции–десорбции водорода металлгидридами. Механический помол и механический синтез (добавление катализаторов в процессе помола) осуществлялись в высокоэнергетической планетарной шаровой мельнице «Пульверизетте-5». Механическая обработка всех образцов осуществлялась в атмосфере аргона, а для системы Mg–Ni–Ce, осуществлялась дополнительная обработка в атмосфере водорода с целью проверки влияния среды на показатели водородоемкости и кинетику сорбции-десорбции водорода.

Исследование взаимодействия с водородом полученных согласно представленной методике сплавов Mg–Ni–Mn и Mg–Ni–Ce проводилось на установке «Сорбция–Десорбция» («С-Д»). Отобранные навески сплавов массой около 500 мг насыщались водородом в автоклавах установки «С-Д». Расчет количества сорбированного водорода вели манометрическим методом по уравнению состояния реальных газов Ван-дер-Ваальса. Процесс сорбции и десорбции водорода проводили в интервале температур от 370 до 430 °С и начальном давлении водорода 0,8 МПа. Максимальная погрешность измерения концентрации водорода в материале составила 5 %.

Характер десорбции водорода из механически активированных образцов изучали методом термодесорбционной спектроскопии с использованием установки синхронного ТГ-ДТА/ДСК анализа STA 409 CD фирмы «Netzsch» (скорость нагрева 5 К/мин).

Контроль фазового состава сплавов магния является обязательным требованием для описания свойств перспективных гидридов. Поэтому в данной работе образцы исследовали методом порошковой рентгеновской дифракции (дифрактометр ДРОН-3.0) с использованием CuK_α -излучения.

Электронно-микроскопические исследования морфологии поверхности литых и быстрозакаленных образцов позволило качественно оценить окисление поверхности при активации порошков. Исследование проводили в растровых электронных микроскопах EVO-50 (Carl Zeiss, Германия) с разрешением не хуже 3 нм при ускоряющем напряжении 20 кВ при увеличениях от 50 до 5000 крат и Quanta-600 Feg (ускоряющее напряжение 10–20 кВ, увеличение от 400 до 2000 крат), сканирующем туннельном микроскопе СММ-2000 (используемое увеличение до 1000 крат) и оптическом металлографическом микроскопе METAM PB (увеличение до 700 крат). Данные полученные с помощью рентгенографического анализа были дополнены с помощью микрорентгеноспектрального анализа (МРСА).

Для определения размера частиц образцов до и после помола, а также после сорбции и десорбции использовался лазерный дифракционный анализатор размера частиц «Анализетте-22 Нанотек» фирмы *Fritsch*.

В третьей и четвертой главах представлены основные результаты, касающиеся сорбционных характеристик исследуемых сплавов на основе магния.

Для исследования процессов взаимодействия системы Mg-Ni-Mm с водородом использовались образцы состава $81,4\text{Mg}-13,3\text{Ni}-5,3\text{Mm}$ в виде быстрозакаленных лент и кристаллических образцов, полученных литьем.

На рис. 1 представлена кинетика сорбции и десорбции водорода образцов в виде быстрозакаленной ленты после термостатирования (вакуумирование автоклава с исследуемым образцом до остаточного давления менее 1 Па при комнатной температуре с последующим нагревом до температуры эксперимента) и активации (число циклов сорбции–десорбции, необходимое для достижения насыщения водорода материалом). Видно, что концентрация водорода достигает значения 4,1 мас.% за 30 мин, а выход водорода при десорбции завершается в течение 60 мин. Водород десорбируется не полностью, и в результате обратимая водородоемкость быстрозакаленной ленты составляет 3,7 мас. %.

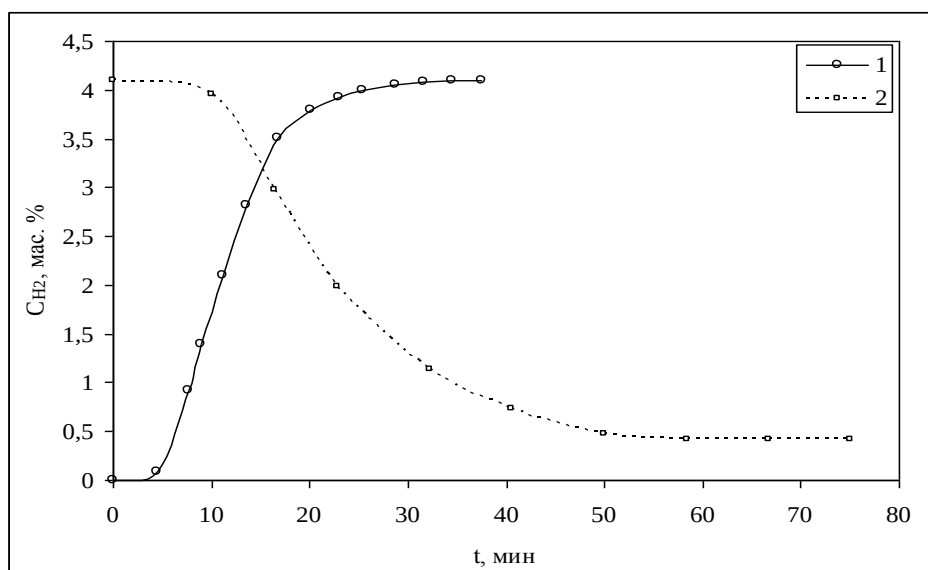


Рис. 1. Кинетика сорбции–десорбции водорода образцами ($81,4\text{Mg}-13,3\text{Ni}-5,3\text{Mm}$): 1 – сорбция ($370\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{H}_2}=1,2\text{ МПа}$); 2 – десорбция ($390\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{H}_2}=1,2\text{ МПа}$)

Рентгенографический анализ исследованных быстрозакаленных образцов системы Mg-Ni-Mm показал, что различные участки быстрозакаленной ленты отличаются по фазовому составу: матовая поверхность, обращенная к медному вращающемуся диску, является преимущественно аморфной и содержит кристаллы магния (ГПУ-решетка), а на свободной блестящей поверхности наряду с аморфной фазой отмечаются линии двух кристаллических фаз: Mg и Mg_2Ni . Появление неоднородности в фазовом составе на противоположных поверхностях ленты, вероятно связано со скоро-

стью процесса охлаждения и перепадом (градиентом) температур. После сорбции водорода аморфная составляющая структуры полностью превращается в указанные кристаллические фазы (Mg и Mg_2Ni). Кроме этого в спектре исследованного образца присутствуют линии гидридной фазы $Mg_2NiH_{0,3}$.

В образцах в виде быстрозакаленной ленты содержится небольшое количество фаз на основе Mm , что может быть связано с неравномерностью его распределения по объему ленты в процессе ее производства. Это в свою очередь приводит к появлению линий фаз с малой интенсивностью на дифрактограммах, которые не удастся зафиксировать рентгенографическим анализом. Предполагается, что незначительные количества фазы Mm_2Mg_{17} при кристаллизации могут предотвратить рост зерен главных фаз Mg и Mg_2Ni . Это может привести к созданию более тонкой микроструктуры в тройных сплавах по сравнению с двойными, тем самым улучшить диффузию водорода в материал ленты, а следовательно скорость сорбции–десорбции и показатели водородоемкости. Исходя из результатов, полученных с помощью рентгенографического анализа быстрозакаленной ленты, и данных по водородоемкости можно сделать вывод, что данный сплав для первого цикла сорбции–десорбции продемонстрировал удовлетворительные скорость сорбции–десорбции водорода и показатель водородоемкости. Это, по всей видимости, связано с быстрой диффузией водорода в области границ зерен. Дальнейшее ухудшение в сорбционных характеристиках быстрозакаленных образцов связано с неравномерностью распределения фаз, содержащих редкоземельные элементы и изменением структуры (кристаллизацией аморфной фазы) в процессе отжига сплавов, которая после нагрева до 370–390 °C в процессе сорбции–десорбции стала полностью кристаллической.

Многочисленные эксперименты показали, что после нескольких циклов сорбции–десорбции быстрозакаленные образцы ведут себя аналогично кристаллическим, но с более низкими показателями водородоемкости, и поэтому в дальнейшем в работе подробно рассматривались кристаллические образцы как для системы Mg-Ni- Mm , так и для Mg-Ni-Ce.

Результаты МРСА участка слитка кристаллического образца 81,4Mg–13,3Ni–5,3 Mm представлены на рис. 2.

Анализ указывает на присутствие в исходном сплаве кристаллов Mg_2Ni и небольшого количества обогащенной мишметаллом магниевой фазы ($Mg_{12}Mm$ и $Mg_{17}Mm_2$), которые находятся в магниевой матрице. Сплав имеет структуру тройной эвтектики.

Исследование механизмов взаимодействия кристаллических сплавов состава 81,4Mg–13,3Ni–5,3 Mm с водородом проводилось независимо для двух партий образцов. Первая партия подвергалась нескольким циклам сорбции–десорбции, затем вы-

держке порошка на воздухе в течение 100 ч и повторному термостатированию с дальнейшей сорбцией–десорбцией водорода. Вторая партия образцов претерпевала аналогичную последовательность операций, однако количество циклов сорбции-десорбции на первом этапе было значительно выше, чем для первой партии.

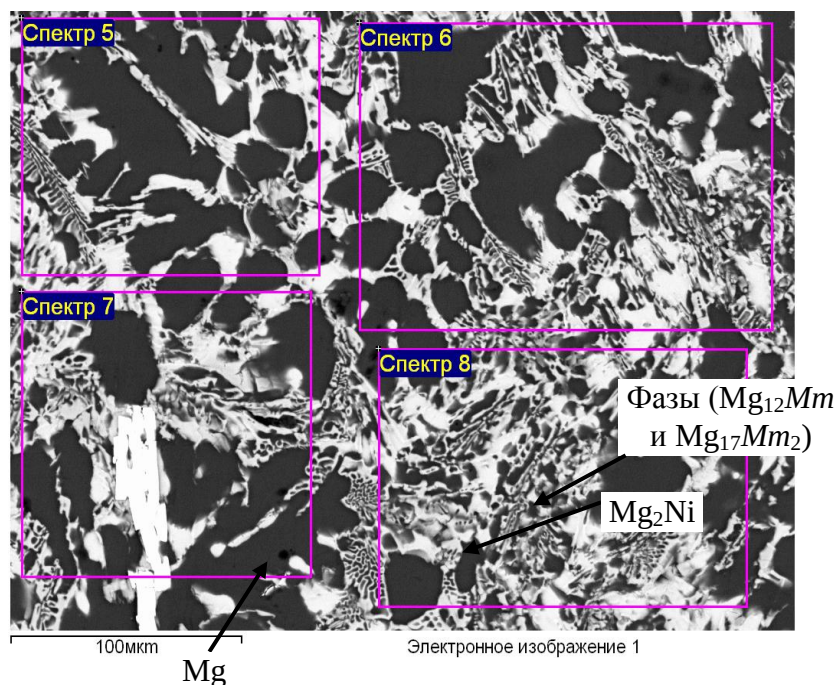


Рис. 2. Микрорентгеноспектральный анализ участка слитка ($81,4Mg-13,3Ni-5,3Mm$)

Дифрактограммы кристаллических образцов $Mg-Ni-Mm$ в исходном состоянии и после процедуры термостатирования показывают, что исходный порошок состоит главным образом из двух фаз – Mg и Mg_2Ni , которые сохраняются и после процедуры термостатирования. Можно утверждать, что дополнительные фазы присутствуют в исследуемом материале в небольшом количестве (обнаружены следы фаз с решетками типа $Mg_{17}La_2$ и $LaNi_5$). При сопоставлении дифрактограмм исходных образцов и образцов после нескольких циклов сорбции–десорбции водорода было отмечено, что узкие линии, присутствовавшие в исходном состоянии, почти все исчезли, что указывает на взаимодействие основных фаз с водородом в процессе сорбции и десорбции водорода.

После выдержки образцов из первой партии на воздухе в течение 100 ч (мы называли этот процесс модифицированием) наблюдается небольшое замедление процесса сорбции водорода на первых минутах (до ~ 15 мин), но затем процесс существенно ускоряется, и в результате концентрация водорода увеличилась на 20 % по сравнению с последним циклом сорбции–десорбции водорода до выдержки на воздухе (рис. 3). По-видимому, концентрация водорода в модифицированных образцах стала выше из-за того, что был разрушен эффект слипания частиц порошка вследствие перемешива-

ния перед повторной загрузкой в автоклав (появилась новая открытая поверхность). На повышение концентрации водорода влияет также образование оксидов или иных соединений на поверхности порошка, которые действуют как катализаторы, но точный механизм пока не выяснен и требует дальнейшего изучения.

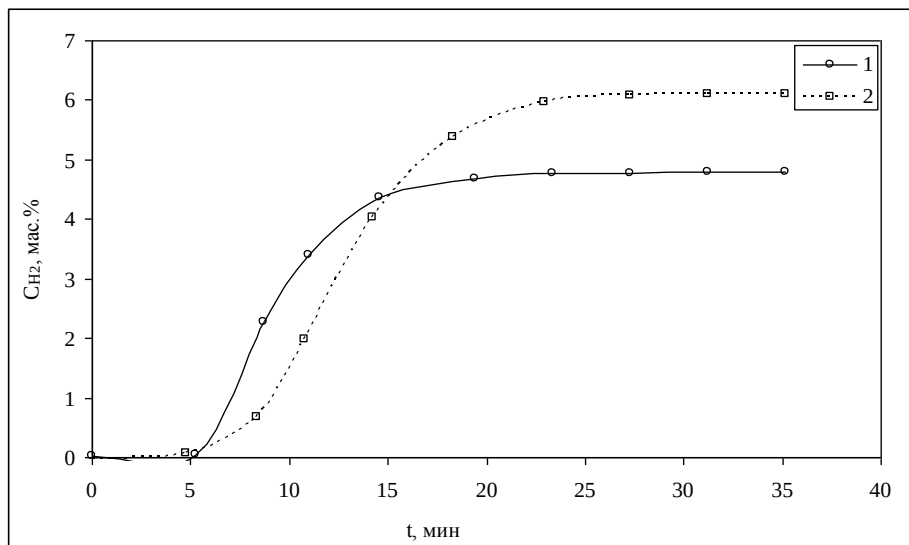


Рис. 3. Кинетика сорбции водорода образцами (81,4Mg–13,3Ni–5,3Mn) в кристаллическом состоянии после термической активации при $T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 1\text{ Па}$, $t = 2\text{ ч}$: 1 – девятый цикл сорбции - десорбции ($T = 310\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{H}_2} = 1\text{ МПа}$); 2 – третий цикл после повторного термостатирования модифицированного образца ($T = 310\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{H}_2} = 1\text{ МПа}$)

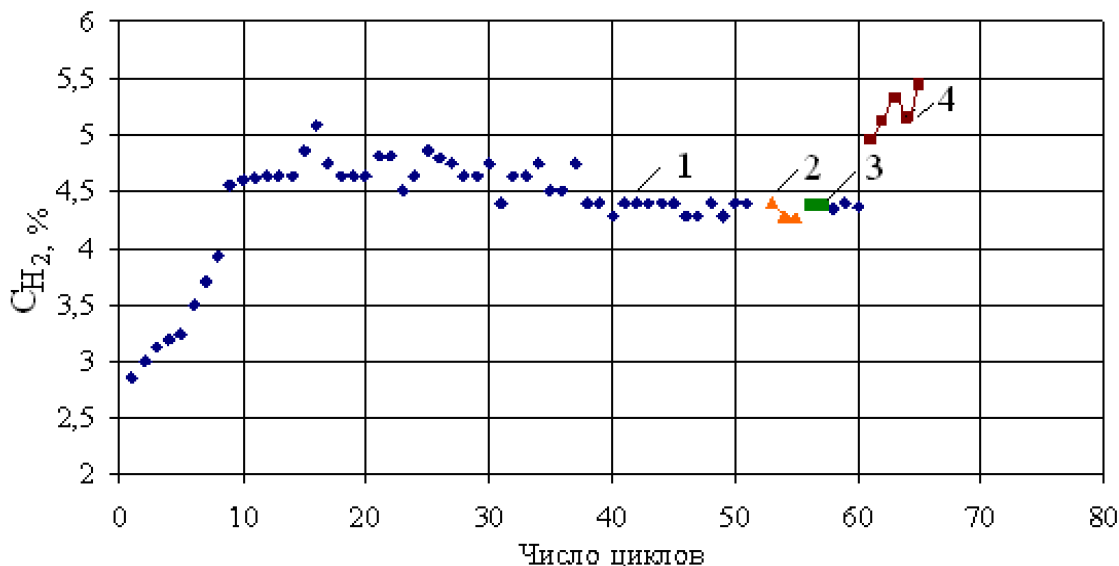


Рис. 4. Зависимость изменения концентрации водорода в кристаллических образцах 81,4Mg–13,3Ni–5,3Mn после сорбции–десорбции от числа циклов: 1 – исходный образец, $P_{\text{H}_2} = 0,8\text{ МПа}$; 2 – выдержанный на воздухе образец, $P_{\text{H}_2} = 0,8\text{ МПа}$; 3 – исходный образец, $P_{\text{H}_2} = 1,2\text{ МПа}$; 4 – исходный образец, $P_{\text{H}_2} = 0,4\text{ МПа}$

Вторая партия после шестидесяти циклов сорбции–десорбции, также модифицировалась и аналогично предыдущей показала увеличение водородоемкости. Как видно из рис. 4, после двадцатого цикла, для которого C_{H} составляет приблизительно

4,6 мас. %, наблюдается снижение концентрации водорода и к шестидесятому циклу это значение уменьшается до $\sim 4,3$ мас. %. Однако после модифицирования образца C_H возрастает до величины $\sim 5,3$ мас. %. Это свидетельствует о том, что выдержка образца на воздухе благоприятно влияет на кинетику сорбции-десорбции и величину водородоемкости.

Установлен факт отсутствия существенной деградации свойств сплава состава 81,4Mg–13,3Ni–5,3Mn в результате наращивания количества циклов сорбции-десорбции водорода, в частности, после 60 циклов водородоемкость снизилась по сравнению с максимальным значением не более чем на 10%.

Образец сплава с таким же составом, прошедший несколько циклов сорбции водорода (в первой стадии эксперимента), находившийся в атмосфере воздуха в течение полугода (~ 4000 ч), был взвешен и оказалось, что приращение его массы составило $\sim 50\%$. Он был разделен на две части, одна из которых была подвергнута анализу (термогравиметрии и масс-спектрометрии) с помощью синхронного термоанализатора STA 409 CD. Полученные результаты представлены на рис. 5. Из рисунка видно, что образец при нагреве десорбирует большое количество различных элементов, но водород, который должен был выделяться при данных температурах (300–400 °C) отсутствует.

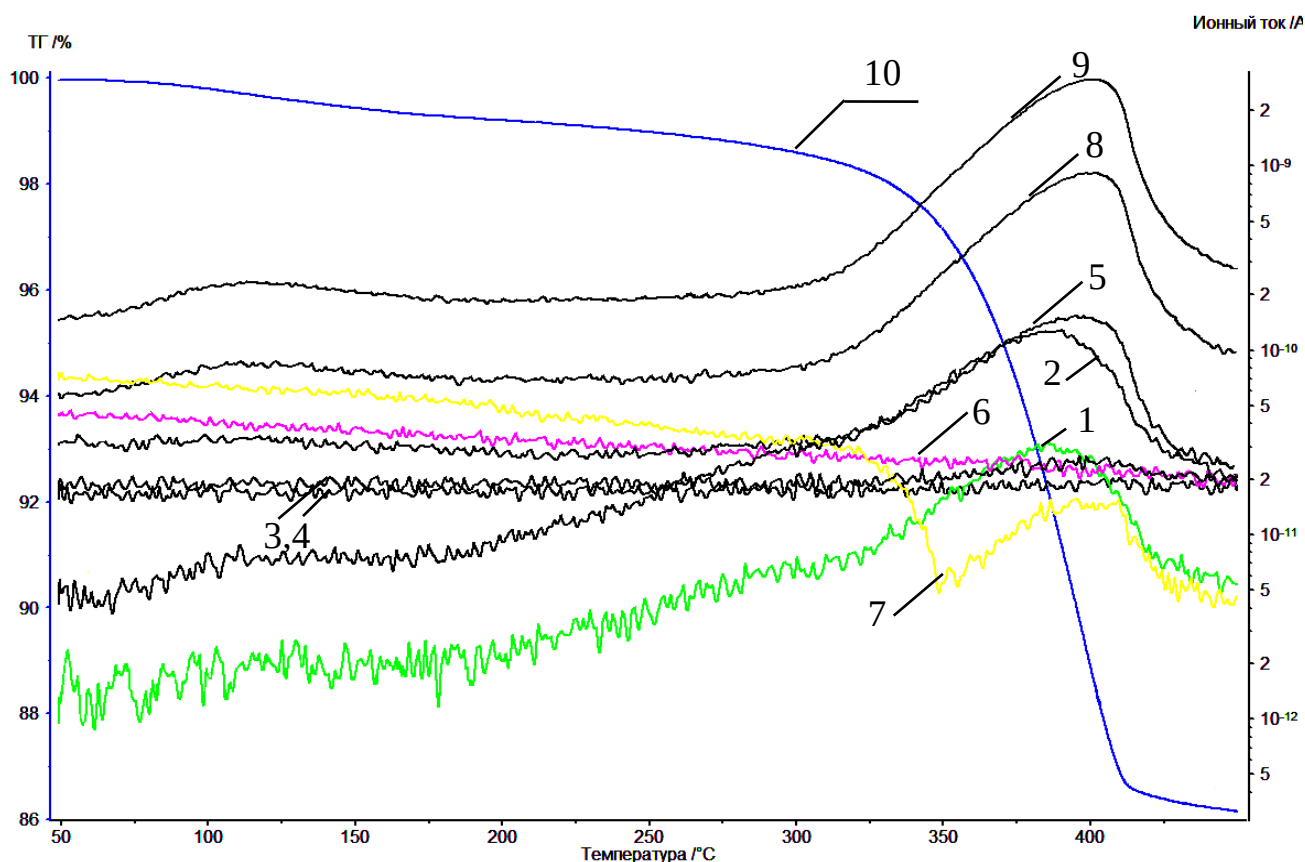


Рис. 5. Масс-спектр образца (81,4Mg–13,3Ni–5,3Mn) после 6 циклов сорбции-десорбции: 1 – C; 2 – CO₂; 3 – H₂; 4 – H; 5 – O; 6 – N; 7 – O₂; 8, 9 – H₂O; 10 – изменение массы образца

Другая часть образца была снова загружена в автоклав установки «С-Д», где после проведения процедуры термостатирования проводилась десорбция–сорбция, но материал не десорбировал водород. Повышение давления и температуры не повлияло на ход эксперимента. Исходя из совокупности полученных данных, можно заключить, что материал с данным составом не следует хранить в атмосфере воздуха столь длительное время, так как происходит деградация порошка, и в дальнейшем такой сплав не может использоваться как аккумулятор водорода.

Высокий показатель водородоемкости системы Mg-Ni-Mm , вероятно, обусловлен возникновением дополнительных механических напряжений в процессе образования гидрида на основе Mg и Mg_2Ni . Как следствие, сплав разрушается (измельчается) быстрее, облегчая диффузию водорода к поверхности магния. Благодаря каталитическим добавкам обеспечивается более высокая скорость взаимодействия материала с водородом. Выбор оптимальных условий проведения циклов сорбции–десорбции позволил избежать для данной системы такого характерного явления, как спекание, которое неизбежно возникает при повышенных температурах и ухудшает сорбционные характеристики сплавов. Как отмечено выше, даже после 60 циклов сорбции–десорбции водорода кристаллическими образцами $81,4\text{Mg-13,3Ni-5,3Mm}$ водородоемкость снизилась по сравнению с максимальным значением не более чем на 10%. Следовательно, можно сделать вывод об отсутствии существенного эффекта спекания сплава.

Исходя из опыта, полученного в ходе проведения экспериментов со сплавами типа Mg-Ni-Mm , образцы сплавов системы Mg-Ni-Ce изготавливали исключительно в виде кристаллических порошков, так как быстрозакаленная лента имеет неудовлетворительные емкостные характеристики.

Исходные сплавы состава $72,0\text{Mg-20,0Ni-8,0Ce}$ аккумулируют до 5,4 мас. % H_2 . Кинетика сорбции и десорбции, а также циклическая стабильность, в целом, схожи с аналогичными характеристиками образца $81,4\text{Mg-13,3Ni-5,3Mm}$.

В процессе исследований было сделано предположение о возможности повышения водородоемкости путем увеличения доли магния в исходных сплавах $72,0\text{Mg-20,0Ni-8,0Ce}$ до 90 мас.% и последующего помола в планетарной шаровой мельнице «Пульверизетте-5» в различных газовых средах: аргоне и водороде.

Анализ морфологии (с помощью методов лазерной дифракции и электронной микроскопии) образцов после помола в среде аргона и водорода не выявил существенных отличий между образцами (рис. 6 и 7). Частицы порошка имеют неправильную форму (напоминающую пластинки) и содержат мелкие кристаллиты.

После трехчасового помола образцы подвергались сорбции и десорбции водорода. Морфологии полученных образцов представлены на рис. 8 и 9. Распределение

частиц порошка образцов по размеру после помола в средах аргона и водорода в течение 3 ч и нескольких циклов сорбции–десорбции водорода (3 ч + СД) представлены на рис. 10 и 11, соответственно. При сорбции–десорбции водорода сплавами происходит разрушение крупных частиц порошка (характерный размер частиц уменьшается в 2–3 раза). Форма частиц порошка становится более округлой. Рассмотрение частиц порошка при большем увеличении показывает, что поверхность их состоит из более мелких кристаллитов с характерным размером порядка 1–2 мкм.

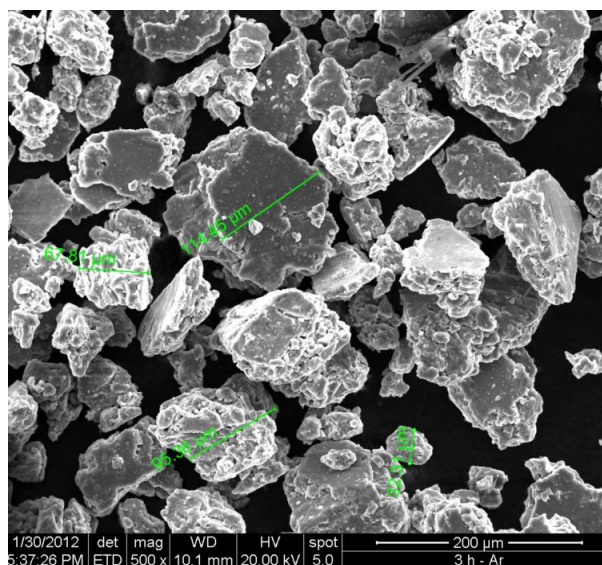


Рис. 6. Вид порошка, получаемого из образцов (89,7Mg–3,93Ni–6,41Ce) после помола в течение 3 ч в атмосфере аргона

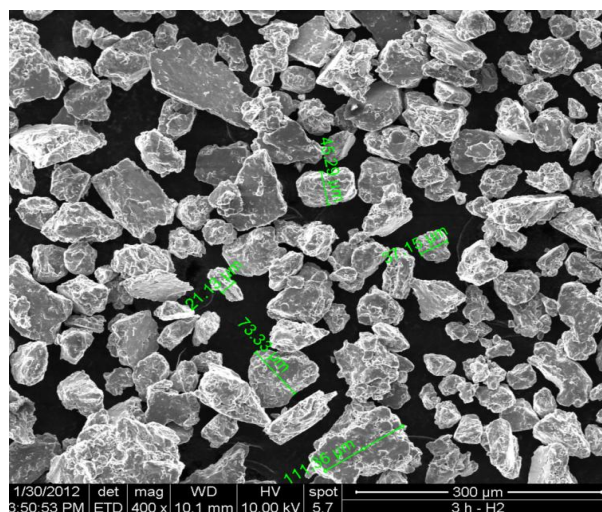


Рис. 7. Вид порошка, получаемого из образцов (89,7Mg–3,93Ni–6,41Ce) после помола в течение 3 ч в атмосфере водорода

В случае помола в атмосфере водорода в течение 3 ч и последующей сорбции–десорбции, распределение по размеру частиц показало, что происходит смещение пиков в сторону частиц большего размера (характерный размер порядка 350 мкм). В

случае помола в атмосфере аргона с последующей сорбцией–десорбцией водорода проявляется обратная динамика (характерный размер частиц ~ 180 мкм).

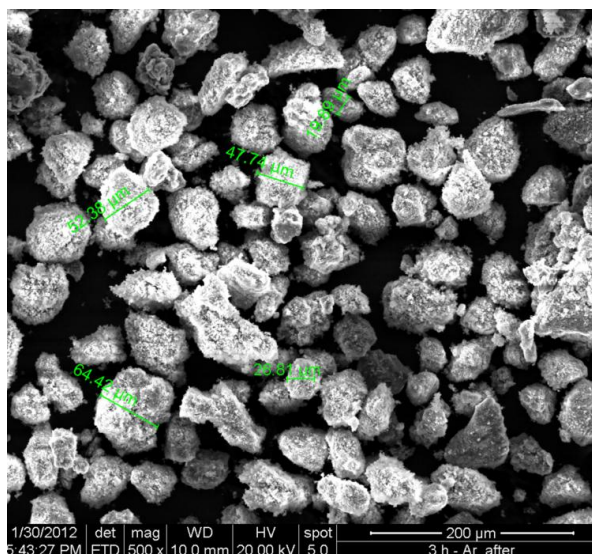


Рис. 8. Микроструктура порошка получаемого из образцов (89,7Mg–3,93Ni–6,41Ce) после помола в течение 3 ч в атмосфере аргона и нескольких циклов сорбции–десорбции

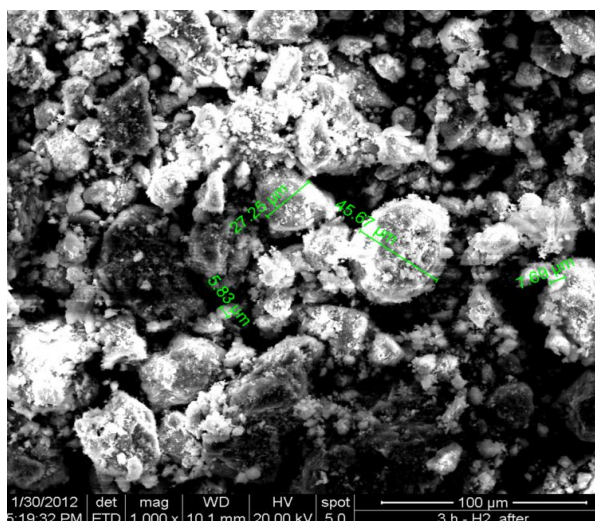


Рис. 9. Микроструктура порошка получаемого из образцов (89,7Mg–3,93Ni–6,41Ce) после помола в течение 3 ч в атмосфере водорода и нескольких циклов сорбции–десорбции

Данный эффект для образцов 89,7Mg–3,93Ni–6,41Ce, молотых в атмосфере водорода (объемная доля водорода $> 99,99$ %), связан с тем, что в восстановительной атмосфере идет слипание частиц и увеличивается доля агломератов в материале, в атмосфере аргона наличие примесей кислорода приводит к образованию оксидов на поверхности порошинок и слипание отсутствует или, по крайней мере, значительно уменьшается. Кроме того, сильное влияние на сорбционные характеристики оказывает состав выбранной композиции, так как повышенное содержание магния в исследуемых образцах привело к существенному эффекту спекания. Спекание порошка не

могло не отразиться на водородоемкости и кинетике сорбции-десорбции полученных композиций. Число циклов, затрачиваемое на предварительную активацию, как и в случае с системой Mg-Ni-Mm, составило 5 после помола в обеих средах.

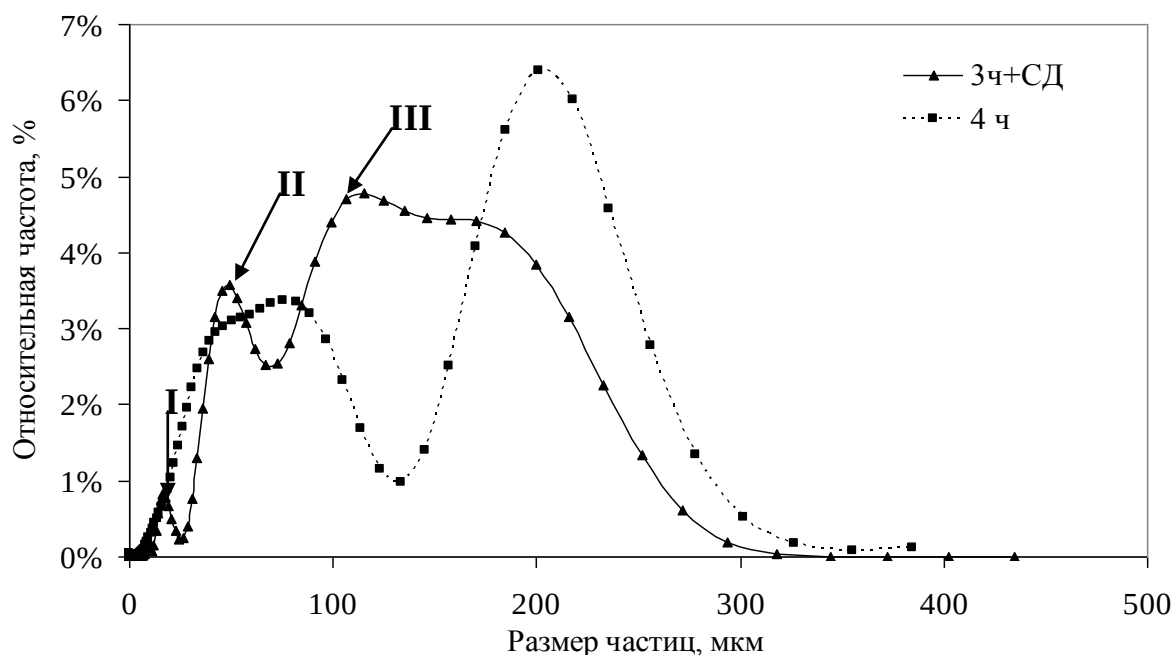


Рис.10. Распределение частиц порошка образцов по размеру после помола в атмосфере аргона в течение 3 ч и нескольких циклов сорбции-десорбции водорода (3 ч + СД)

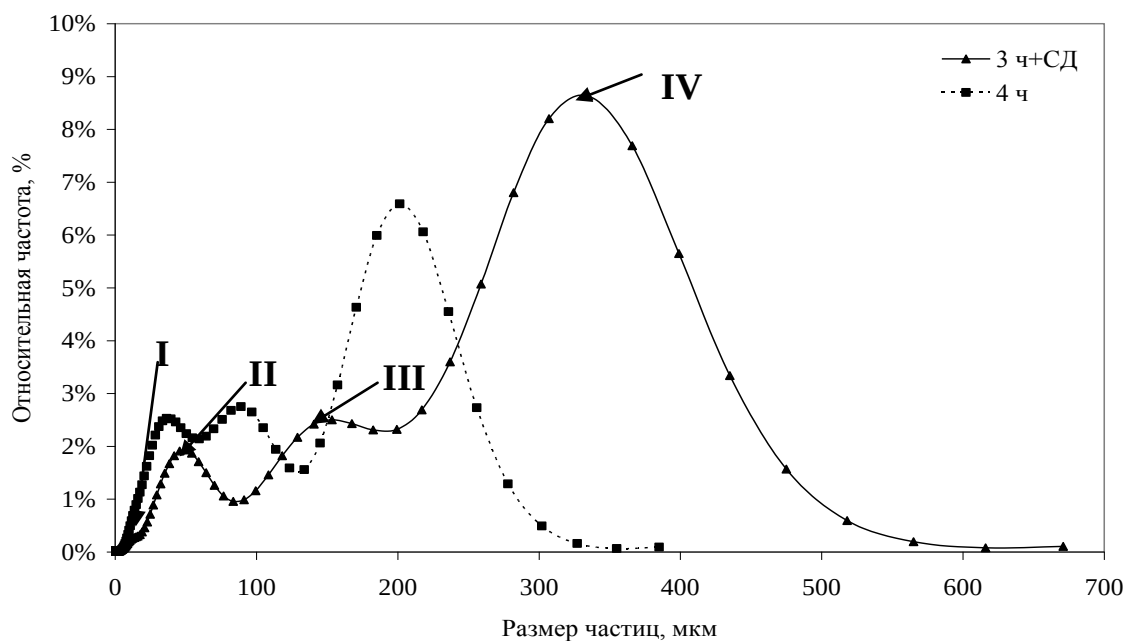


Рис. 11. Распределение частиц порошка образцов по размеру после помола в атмосфере водорода в течение 3 ч и сорбции-десорбции водорода (3 ч +СД)

Совокупность указанных факторов (наличие примесей в размольных средах и эффект спекания) приводит к снижению циклической стабильности (концентрация

водорода в образцах снижается уже после 20 цикла) и показателю водородоемкости. Полученные результаты по кинетике сорбции-десорбции водорода и обратимой водородоемкости образцов, молотых в средах аргона и водорода, представлены на рис. 12–15.

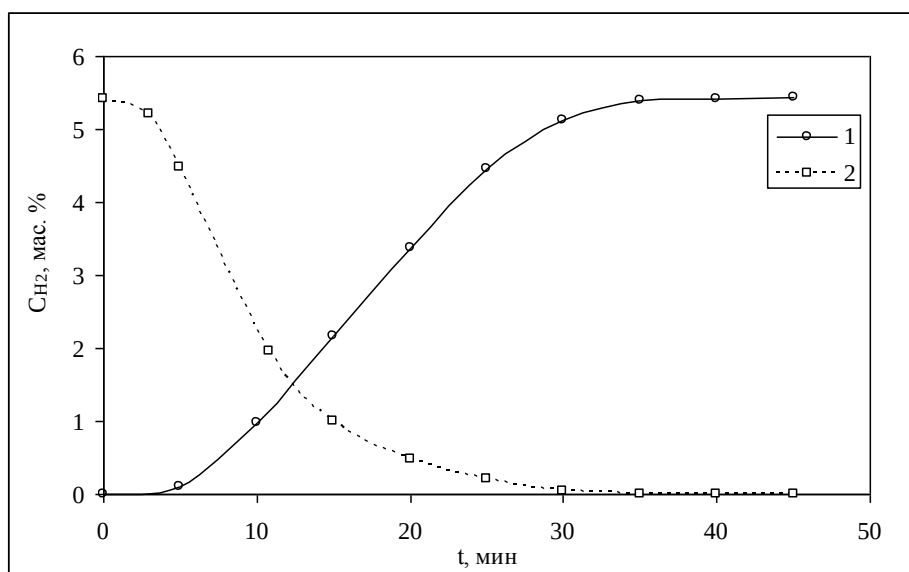


Рис. 12. Кинетика сорбции-десорбции водорода образцами (89,7Mg-3,93Ni-6,41Ce) после помола в атмосфере аргона в течение 3 ч:
1 – сорбция ($T = 310^\circ\text{C}$, $P_{\text{H}_2} = 1$ МПа); 2 – десорбция ($T = 380^\circ\text{C}$, $P_{\text{H}_2} = 1$ МПа)

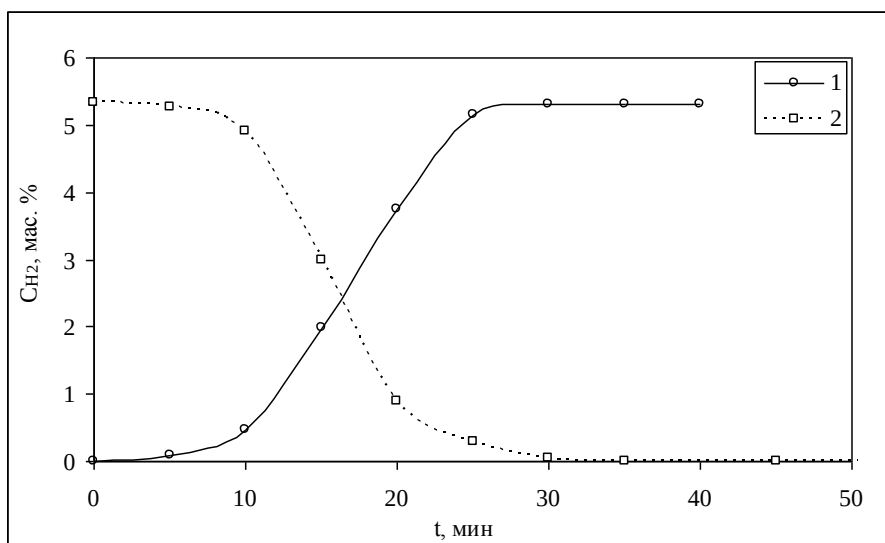


Рис.13. Кинетика сорбции-десорбции водорода образцами (89,7Mg-3,93Ni-6,41Ce) после помола в атмосфере аргона в течение 9 ч:
1 – сорбция ($T = 310^\circ\text{C}$, $P_{\text{H}_2} = 1$ МПа); 2 – десорбция ($T = 380^\circ\text{C}$, $P_{\text{H}_2} = 1$ МПа)

Из рис. 12 и 13 следует, что максимальная концентрация водорода для образцов после помола в среде аргона в течение 3 и 9 ч в процессе сорбции составляет около 5,5 и 5,0 мас. % и достигается приблизительно за 35 и 30 мин, соответственно. Для десорбции время, за которое выделяется наибольшее количество водорода, составляет 30 мин для двух времен помола. Если сравнивать кинетику сорбции и десорбции об-

разца, молотого в атмосфере аргона в течение 3 и 9 ч, можно видеть, что увеличение времени помола улучшает кинетику сорбции, тогда как кинетика десорбции остается неизменной.

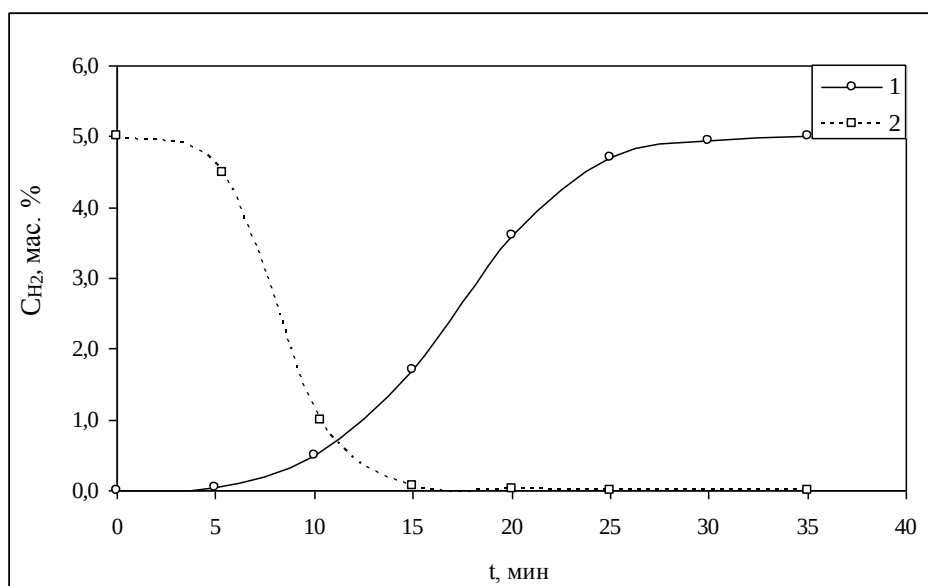


Рис. 14. Кинетика сорбции–десорбции водорода образцами (89,7Mg–3,93Ni–6,41Ce) после помола в атмосфере водорода в течение 3 ч: 1 – сорбция ($T = 330\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{H}_2} = 1\text{ МПа}$); 2 – десорбция ($T = 390\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{H}_2} = 1\text{ МПа}$)

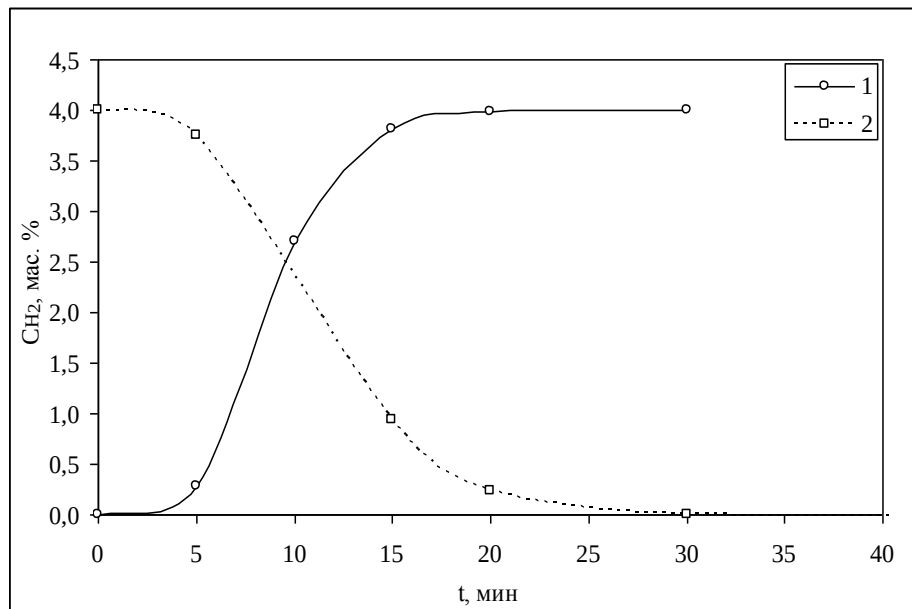


Рис. 15. Кинетика сорбции–десорбции водорода образцами (89,7Mg–3,93Ni–6,41Ce) после помола в атмосфере водорода в течение 9 ч: 1 – сорбция ($T = 340\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{H}_2} = 1\text{ МПа}$); 2 – десорбция ($T = 370\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{H}_2} = 1\text{ МПа}$)

Из рис. 14 и 15 следует, что после помола в атмосфере H_2 в течение 3 и 9 ч значение максимальной водородоемкости составляет 5,0 и 4,0 мас. %, соответственно. Время, за которое достигается максимальное значение водородоемкости в процессе

сорбции водорода, составляет приблизительно 30 и 20 мин, соответственно. При десорбции максимальный выход водорода достигается за 15 и 30 мин, соответственно. Полученные данные свидетельствуют о том, что увеличение времени помола снижает водородоемкость, а кинетика сорбции–десорбции остается неизменной.

Для проверки результатов, полученных на установке «С–Д», проводили термодесорбционные исследования поведения водорода в образцах с помощью прибора синхронного термического анализа STA 409 CD (рис.16).

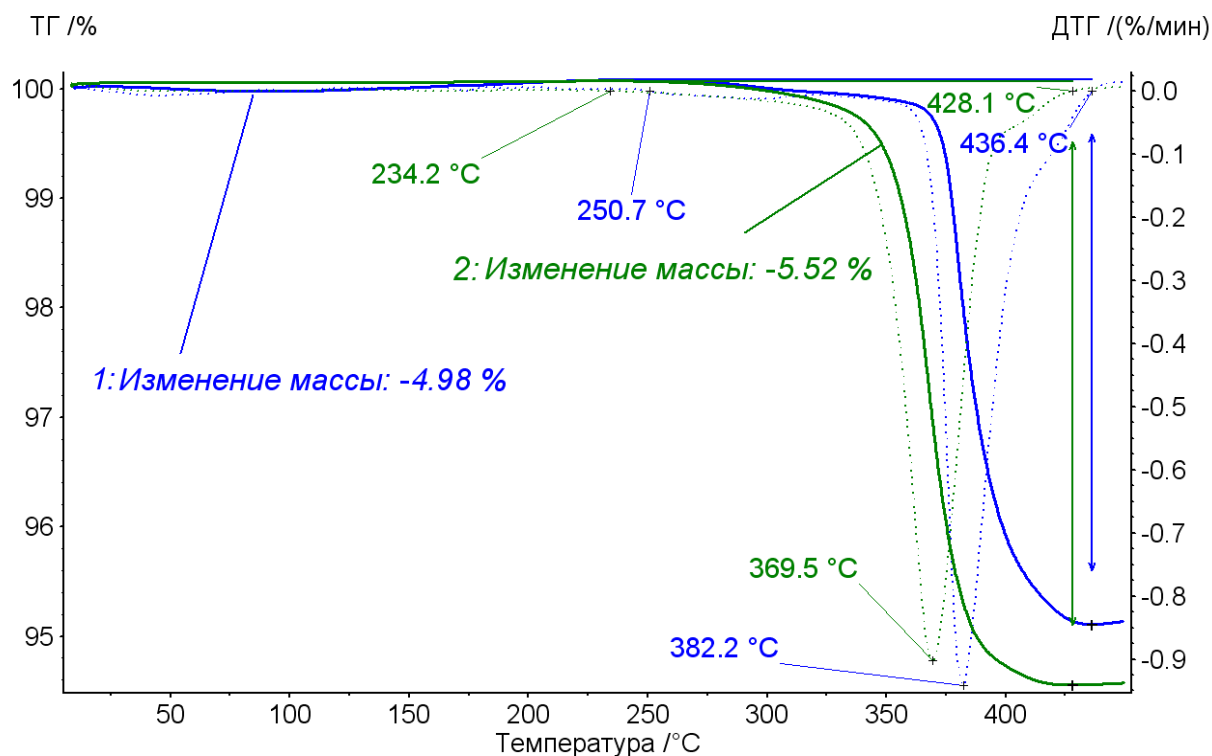


Рис. 16. Зависимость изменения массы от времени образцов (89,7Mg–3,93Ni–6,41Ce), молотых в течение 3 ч: 1 – атмосфера водорода; 2 – атмосфера аргона

Полученные с помощью термогравиметрии данные по водородоемкости (5,51 мас. % для образцов, молотых в атмосфере аргона и 4,98 мас. % для образцов, молотых в среде водорода) находятся в хорошем согласии с результатами, полученными при исследовании образцов на установке «С–Д» (5,5 мас.% и 5,0 мас.%, соответственно).

Результаты рентгенографического анализа, лазерной дифракции термогравиметрии, масс-спектрометрии, волюметрических измерений и исследования микроструктуры показали, что образец с выбранным составом (89,7Mg–3,93Ni–6,41Ce) обладает высокими показателями скорости сорбции–десорбции водорода и водородоемкости (5,0–5,5 мас.%). Однако высокое содержание магния приводит к спеканию, которое отрицательно влияет на водородоемкость и циклическую стабильность. В этой

связи данный материал можно рекомендовать в качестве рабочего материала высокотемпературного аккумулятора водорода, но для тех областей применения, где не требуется большое количество циклов сорбции-десорбции водорода.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

При исследовании методами рентгенографии, термогравиметрии, масс-спектрометрии, лазерной дифракции, электронной и оптической микроскопии, а также с помощью волнометрических измерений взаимодействия с водородом сплавов системы Mg–Ni, Mg–Ni–Mn, Mg–Ni–Ce выявлены следующие закономерности.

1. На примере систем Mg–Ni и MgNi–PЗМ показано, что изменение структурно-фазового состояния материала путем механоактивации и сверхбыстрой закалки из расплава не влияют на максимальную водородоемкость сплавов, но приводят к улучшению кинетики сорбции–десорбции водорода.

2. Показано, что материалы, полученные механоактивацией, обладают лучшей стабильностью кинетических свойств при многократном проведении циклов сорбции–десорбции по сравнению с быстрозакаленными сплавами – в быстрозакаленных сплавах уже после первого цикла наблюдается кристаллизация, приводящая к образованию крупных зерен и снижению сорбционных характеристик.

3. В результате комплексного исследования влияния параметров механоактивации на сорбционные характеристики сплавов системы Mg–Ni и Mg–Ni–PЗМ установлено, что при помоле в восстановительной атмосфере водорода происходит уменьшение среднего размера частиц и улучшение сорбционных характеристик, однако с увеличением времени помола частицы образуют агломераты, что снижает скорость сорбции-десорбции водорода. Проведение помола в инертной атмосфере позволяет избежать образование агломератов частиц вследствие того, что более высокий кислородный потенциал инертных газов (обусловленный примесями) приводит к появлению на поверхности частиц слоя оксида, препятствующего образованию агломератов.

4. Впервые обнаружено, что концентрация водорода при сорбции–десорбции после повторной вакуумно-термической активации образцов сплава 81,4Mg–13,3Ni–5,3Mn, выдержанного на воздухе в течение относительно короткого времени (до 100 ч), составляет ~6 мас. %, что на 25 % больше значений, полученных для образцов без выдержки на воздухе. То есть, выдержка на воздухе после термической активации сплава является важной операцией для достижения максимальной водородоемкости аккумулятора. Вместе с тем установлено, что длительная выдержка на воздухе (~5000

ч) приводит к деградации аккумулирующих свойств порошка, и в дальнейшем после вакуумно-термической активации этот материал не поглощает водород.

5. Проведены оптимизация состава и условий сорбции-десорбции водорода сплавами системы магний-никель-мишметалл и для практического использования в качестве рабочего вещества высокотемпературного аккумулятора водорода предложен эвтектический сплав состава (мас.%) 81,4Mg–13,3Ni–5,3Mn, способный с высокой скоростью сорбировать водород при 310–330 °С и выделять при 370–400 °С более 4,8 мас. % водорода без существенных изменений сорбционных характеристик при многократном проведении циклов сорбции-десорбции водорода (снижение на 10% за 60 циклов).

6. Показано, что образец состава 89,7Mg–3,93Ni–6,41Ce обладает высокими показателями водородоемкости (5,0–5,5 мас.%), быстрой кинетикой сорбции-десорбции водорода, однако высокое содержание магния при длительном циклировании приводит к спеканию, которое отрицательно влияет на водородоемкость и циклическую стабильность. В этой связи данный сплав можно рекомендовать в качестве рабочего материала высокотемпературного аккумулятора водорода для тех областей отрасли, где не требуется большое количество циклов сорбции-десорбции водорода.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Бурлакова М.А., Баранов В.Г., Чернов И.И., Калинин Б.А., Светлов А.В. Обратимое хранение водорода аморфными и кристаллическими сплавами. // Перспективные материалы. 2011. № 1. С. 23–28.

2. Баранов В.Г., Бурлакова М.А., Чернов И.И., Калинин Б.А., Светлов А.В. Обратимое хранение водорода сплавами Mg-Ni-Mn. // Физика и химия обработки материалов. 2011. № 6. С. 71–75.

3. Чернов И.И., Баранов В.Г., Бурлакова М.А., Калинин Б.А., Светлов А.В. Аккумулирование водорода сплавами Mg-Ni-Ce. // Физика и химия обработки материалов. 2012. № 1. С. 67–69.

4. Бурлакова М.А., Баранов В.Г., Чернов И.И., Калинин Б.А., Колосков А.Т., Тарасов Б.А., Покровский С.А. Влияние газовой среды на кинетику накопления водорода сплавами Mg-Ni-Ce. // Ядерная физика и инжиниринг. 2011. Том 2. № 6. С. 1–5.

5. Бурлакова М.А., Чернов И.И., Баранов В.Г. Аккумулирование водорода сплавами системы Mg-Ni-Ce. // В сб.: Тезисы докладов VII Российской конференции «Физические проблемы водородной энергетики», Санкт-Петербург. Изд-во: Политехнический университет. 2011. С. 41.

6. Бурлакова М.А., Баранов В.Г., Чернов И.И., Колосков А.Т., Тарасов Б.А., Покровский С.А. Влияние газовой среды на кинетику накопления водорода сплавами Mg-Ni-Ce. // В сб.: Материалы 2-ой Всероссийской школы-семинара студентов, аспирантов и молодых ученых по тематическому направлению деятельности национальной нанотехнологической сети «Функциональные наноматериалы для энергетики», Москва. 2011. С. 78–81.
7. Бурлакова М.А., Баранов В.Г., Чернов И.И., Колосков А.Т., Тарасов Б.А., Покровский С.А. Механохимическая активация сплава системы Mg-Ni-Ce. // В сб.: Материалы школы – конференции «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами», Звенигород. 2011. С. 261–262.
8. Чернов И.И., Калинин Б.А., Бурлакова М.А. Проблемы хранения и использования водорода в транспортных системах. // В сб.: Материалы школы–конференции «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами», Звенигород. 2011. С. 217–245.
9. Бурлакова М.А., Баранов В.Г., Чернов И.И., Колосков А.Т., Тарасов Б.А., Покровский С.А. Влияние газовой среды на кинетику накопления водорода сплавами Mg-Ni-Mn. // В сб.: Труды научной сессии НИЯУ МИФИ-2011. 2011. Ч. 1. С. 165-167.
10. Бурлакова М.А., Колосков А.Т. Аккумулирование водорода сплавами системы Mg-Ni-Ce. // В сб.: Научные труды 8-й Курчатовской молодежной научной школы. М.: РНЦ «Курчатовский Институт». 2010. С. 26.
11. Бурлакова М.А. Аккумулирование водорода сплавами на основе магния. // В сб.: Аннотации докладов 9-й Курчатовской молодежной научной школы. М.: РНЦ Курчатовский институт. 2011. С. 15.
12. Бурлакова (Андрианова) М.А., Баранов В.Г., Калинин Б.А., Светлов А.В., Чернов И.И. Аккумулирование водорода сплавами магния. // В сб.: Труды научной сессии МИФИ-2008. Т. 7 / Конструкционные и композиционные наноматериалы. С. 108–109.
13. Баранов В.Г., Бурлакова М.А., Тарасов Б.А., Шорников Д.П. Механическая активация сплавов магния и редкоземельных металлов с никелем. // В сб.: Аннотации докладов научной сессии НИЯУ МИФИ–2012. М.: НИЯУ МИФИ. 2012. Т. 1. С. 144.