

ВЛИЯНИЕ УГЛЕРОДОСОДЕРЖАЩИХ ДОБАВОК НА ВОДОРОДОСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА "ПСЕВДОСПЛАВОВ" Mg-PЗМ-Ni

Борисов Д.Н., Фурсиков П.В., Тарасов Б.П.*

Институт проблем химической физики Российской академии наук,
проспект акад. Семенова 1, г. Черноголовка, Московская область, 142432 Россия

*Факс: +7 (496) 5221743

E-mail: borisovd@icp.ac.ru

Введение

По величине водородосорбционной емкости сплавы магния с никелем и лантаном (мишметаллом) в области тройной эвтектики, удовлетворяют современным требованиям к металлгидридным системам хранения водорода – более 5 масс.% [1]. Но высокая температура выделения и поглощения водорода, неудовлетворительная кинетика сорбции/десорбции и склонность к спеканию являются препятствующими факторами для их использования для аккумулялирования водорода. Поэтому актуальной является задача разработки методов модифицирования таких сплавов, которые позволили бы снизить температуру и увеличить скорость сорбции и десорбции водорода. Для этого в данной работе предлагается формировать магниевые "псевдосплавы" – полиметаллические материалы – спеканием высокодисперсных гидридов металлов и композиты на их основе с добавлением углеродосодержащих материалов (графит, нановолокна).

Таким образом, целью настоящей работы являлось изучение процесса взаимодействия водорода с "псевдосплавами" состава 72 масс.% Mg – 8 масс.% Mm(La) – 20 масс.% Ni (далее – Mg-Mm(La)-Ni), выбор оптимальных условий получения композитов и исследование влияния добавок углерода, скорости и среды помола на водородосорбционные свойства материалов.

Результаты и обсуждение

Графит электролитической чистоты предварительно обрабатывался в шаровой планетарной мельнице при 200 об/мин 60 мин. Используемые в работе углеродные нановолокна были синтезированы А.А. Володиным по методике, описанной в [2].

"Псевдосплавы" были получены спеканием при 350°C смеси гидридов MgH_2 , $Mm(La)H_3$ и Mg_2NiH_4 , взятых в пропорции, соответствующей количеству компонентов прогидрированного сплава Mg-Mm(La)-Ni тройной эвтектики.

Термический анализ предварительно дегидрированных при температуре 250–300°C

псевдосплавов показывает наличие эндоэффекта на кривой ДСК. Минимум пика наблюдается в области 500°C, что соответствует температуре плавления "псевдосплава" и совпадает с температурой плавления сплава Mg-Mm(La)-Ni тройной эвтектики, полученного обычным методом.

Композиты "псевдосплава" с 10 масс. % графита или нановолокна получали обработкой в планетарной шаровой мельнице при скорости вращения 500 об/мин в атмосфере аргона. Время контакта варьировалось от 30 мин до нескольких часов. В таблице 1 приведены данные по влиянию времени механохимической обработки на свойства композитов. Из них следует, что лучше всего гидрируются композиты, приготовленные при механической обработке в течение 90 мин.

Гидрирование всех приготовленных материалов проводилось при температуре 300°C под давлением водорода 20 атм. На рентгенограмме продукта первого гидрирования проявляются пики не только гидридов, но и негидрированного магния. Неполноту гидрирования подтверждают и кривые поглощения водорода. При добавках же графита и углеродных нановолокон гидрирование уже в первом цикле проходит на 90%. Так, на рентгенограмме прогидрированного композита с добавкой графита (после первого гидрирования) наблюдаются пики, соответствующие трем гидридным фазам LaH_3 , Mg_2NiH_4 , и MgH_2 (рис. 1).

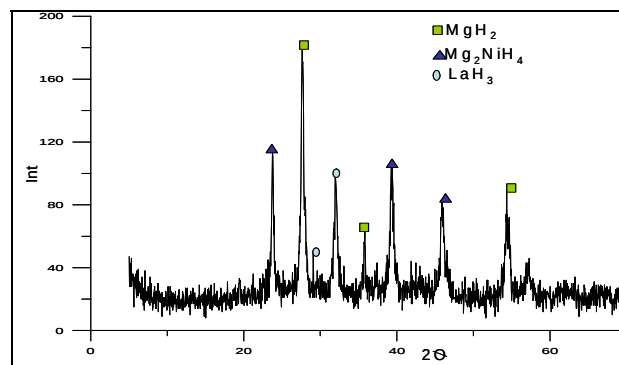


Рис. 1. Рентгенограмма прогидрированного композита "псевдосплава" с 10% графита (CuK_{α} излучение).

Таблица 1. Влияние времени механохимической обработки на свойства композитов.

"Псевдосплав"	Время обработки, мин	30	60	90	300	480
	Удельная поверхность, м ² /г	0.5	0.9	1.2	0.9	1.2
	H (1 цикл гидрирования), масс.%	3.2	3.5	5.0	4.3	3.8
	Температура выделения водорода, °C	320	300	290	300	300
"Псевдосплав" + 10% графита	Удельная поверхность, м ² /г	7.5	9.0	19.4	18.5	15.0
	H (1 цикл гидрирования), масс.%	4.2	4.2	5.1	4.8	3.8
	Температура выделения водорода, °C	300	290	300	300	300
	Удельная поверхность, м ² /г	7.0	10.5	18.0	17.4	16.4
"Псевдосплав" + 10% нановолокон	Удельная поверхность, м ² /г	7.0	10.5	18.0	17.4	16.4
	H (1 цикл гидрирования), масс.%	3.6	4.1	5.3	4.3	3.2
	Температура выделения водорода, °C	315	300	285	300	305
	Удельная поверхность, м ² /г	7.0	10.5	18.0	17.4	16.4

Аналогичная картина характерна и для продукта первого гидрирования композита с добавкой углеродных нановолокон, но при этом скорость первого гидрирования и количество поглощенного водорода заметно выше (рис. 2).

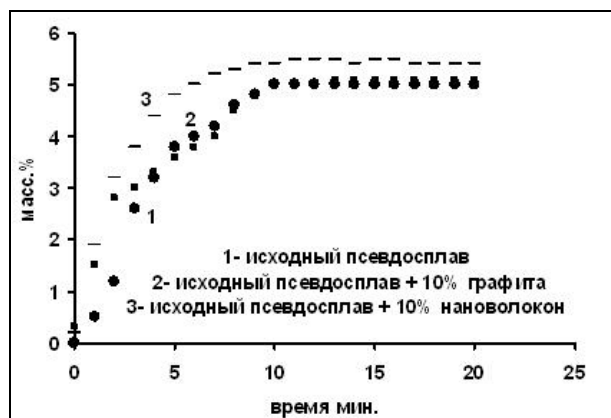


Рис. 2. Кривые поглощения водорода "псевдосплавом" (1) и "псевдосплавами" с добавкой графита (2) и нановолокна (3).

Как следует из рис. 3, влияние углеродосодержащих добавок на понижение температуры дегидрирования сплавов оказалось несущественным, но при этом композит меньше подвергается спеканию при температуре свыше 300°C. При 320°C порошок превращался в губчатый материал и не терял своих качеств при дальнейших циклах гидрирования – дегидрирования.

Выводы

Разработанный подход к формированию композиционных материалов на основе "псевдосплавов" тройной эвтектики Mg-Mm(La)-Ni с углеродосодержащими материалами (графит, нановолокна) приводит к увеличению удельной поверхности и скорости гидрирования, уменьшает спекаемость порошков. Такие материалы обладают улучшенными водородосорбционными характеристиками.

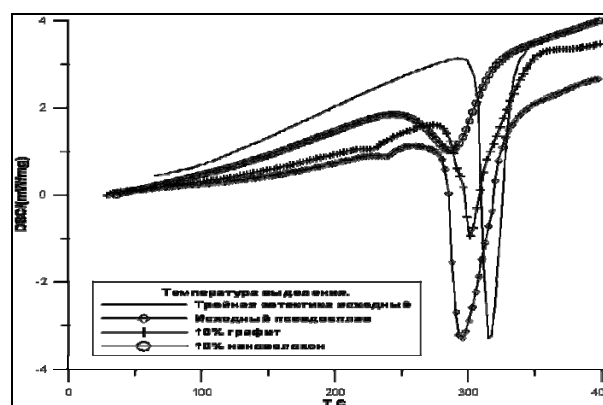


Рис. 3. Температура выделения водорода прогидрированными сплавом Mg-Mm(La)-Ni и композитами на его основе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 09-03-01135).

Литература

1. Тарасов Б.П., Фокин В.Н., Борисов Д.Н., Гусаченко Е.И., Клямкин С.Н., Яковлева Н.А., Шилкин С.П. Аккумуляция водорода сплавами магния и редкоземельных металлов с никелем. Альтернативная энергетика и экология 2004;(1):47–52.
2. Володин А.А., Фурсиков П.В., Касумов Ю.А., Ходос И.И., Тарасов Б.П. Синтез углеродных нановолокон каталитическим пиролизом этилена и метана на гидридах интерметаллических соединений лантана с никелем. Изв. АН. Сер. хим. 2005;(10):2210–2214.