

Содержание

Механохимические подходы к созданию материалов для аккумулялирования водорода на основе гидридов металлов И. Г. КОНСТАНЧУК, К. Б. ГЕРАСИМОВ, J.-L. BOBET	1
Механически стимулированный низкотемпературный синтез нитрида алюминия А. С. АБРААМЯН, Г. Р. КАРАГЕДОВ	11
Механическая активация смесей каолинита и полимера И. А. ВОРСИНА, Т. Ф. ГРИГОРЬЕВА, Т. А. УДАЛОВА, С. А. ВОСМЕРИКОВ, В. А. СТРУК, Е. В. ОВЧИННИКОВ, Н. З. ЛЯХОВ	17
Механокмозиты для взаимодействующей системы W–Zr Т. Ф. ГРИГОРЬЕВА, Л. Н. ДЬЯЧКОВА, С. В. ВОСМЕРИКОВ, И. А. ВОРСИНА, С. В. ЦЫБУЛЯ, Т. А. УДАЛОВА, Н. З. ЛЯХОВ	25
Interparticle Interactions during Consolidation of Ti_3SiC_2 –Cu Powders Influenced by Preliminary Mechanical Milling D. V. DUDINA, V. YU. ULIANITSKY, I. S. BATRAEV, M. A. KORCHAGIN, V. I. MALI, A. G. ANISIMOV and O. I. LOMOVSKY	31
Модифицированные глаукониты и их сорбционные свойства Г. С. КУАНЫШЕВА, Б. Д. БАЛГЫШЕВА, А. Б. АСИЛОВ, Ф. Х. УРАКАЕВ	39
Влияние механически активированных добавок на термическое разложение битума С. Г. МАМЫЛОВ, А. И. ДОНЧУК, В. Г. СУРКОВ, О. И. ЛОМОВСКИЙ	45
Исследование реакционной способности механически активированных оксидов металлов при радиационно-термическом синтезе Ni–Zn феррита М. А. МИХАЙЛЕНКО, У. В. АНЧАРОВА, Е. А. ШТАРКЛЕВ, А. Ю. ВЛАСОВ, М. В. КОРОБЕЙНИКОВ, А. С. КОЗЛОВ, А. К. ПЕТРОВ, Б. П. ТОЛОЧКО, Н. З. ЛЯХОВ	49
Структура и электрохимические свойства твердых растворов $LiCo_{1-y}Fe_yPO_4$ – высоковольтных катодных материалов для литий-ионных аккумуляторов О. А. ПОДГОРНОВА, Н. В. КОСОВА	55
Na_2FePO_4F – новый катодный материал для натриевых и литиевых аккумуляторов В. Р. ПОДУГОЛЬНИКОВ, Н. В. КОСОВА	63
Исследование влияния состава и влажности шихты на удельную поверхность и фазовый состав гамма-моноалюмината лития, образующегося при механохимическом синтезе из карбоната лития и гидроксида алюминия Я. Е. ТАТАРИНОВА, В. П. ИСУПОВ	71
Аномальное влияние графита на степень износа медных мелющих тел механохимического реактора Ф. Х. УРАКАЕВ, Ю. М. БОРЗДОВ, Е. И. ПЕТРУШИН, В. С. ШЕВЧЕНКО, Н. П. ПОХИЛЕНКО	77
Вулканогенный нанодисперсный углеродный аэрозоль в стратосфере В. В. ЗУЕВ, Н. Е. ЗУЕВА, П. К. КУЦЕНОГИЙ, Е. С. САВЕЛЬЕВА	83
Влияние высокомолекулярных компонентов нефти на почву и продукционный процесс растений картофеля Л. А. ИГНАТЬЕВ	89
Влияние концентрации сульфида натрия на кинетику адсорбции и фотокаталитического окисления на оксиде цинка Е. И. КАПИЛУС, С. В. КАМЫШАН, Е. В. МАНУЙЛОВ	95
Динамика термического разложения каменных углей Тавантолгойского месторождения Монголии Н. И. КОПЫЛОВ, Ю. Д. КАМИНСКИЙ, Ж. ДУГАРЖАВ, Б. АВИД	101

УДК 541.44+541.124

Механохимические подходы к созданию материалов для аккумулялирования водорода на основе гидридов металлов*

И. Г. КОНСТАНЧУК¹, К. Б. ГЕРАСИМОВ¹, J.-L. ВОБЕТ²¹Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск 630128 (Россия)

E-mail: irina@solid.nsc.ru

²Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux ICMCB-CNRS, Université Bordeaux 1, 87 Av. Schweitzer, F-33608 Pessac (France)

Аннотация

Обсуждаются различные механохимические подходы к усовершенствованию сорбционных свойств металлических материалов, аккумулялирующих водород. Приведены некоторые экспериментальные результаты, иллюстрирующие возможности каждого подхода. Установлено, что сорбционные характеристики известных металлов-аккумуляторов водорода можно улучшить, влияя на их структуру, морфологию и свойства поверхности с помощью механической активации и механического сплавления с различными типами добавок. Показана возможность поиска новых материалов, абсорбирующих водород, посредством механохимического синтеза метастабильных композитов из компонентов различной природы, включая термодинамически несмешивающиеся компоненты. Такие композиты могут обладать высокой реакционной способностью по отношению к водороду и служить прекурсорами для синтеза новых фаз. Синтез интерметаллических соединений и гидридных фаз непосредственно в ходе механохимической обработки также открывает возможности для получения новых материалов, перспективных для хранения водорода.

Ключевые слова: механохимическая обработка, механическое сплавление, гидриды металлов, хранение водорода

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время разработка эффективных и безопасных способов хранения и транспортировки водорода – одна из важнейших задач, от решения которой во многом зависят дальнейшие перспективы развития “водородной энергетики” [1].

Хранение водорода в виде гидридов металлов или интерметаллических соединений (ИМС) имеет ряд преимуществ по сравнению с иными методами хранения, такими как газовые баллоны высокого давления или криогенные контейнеры со сжиженным водородом, для которых обеспечение безопасности

эксплуатации представляет серьезную проблему. К преимуществам гидридов металлов и ИМС относятся высокая плотность запасенной энергии, безопасность эксплуатации, высокая чистота водорода, получаемого при разложении гидридов, обратимость процессов гидрирования–дегидрирования, благодаря чему их можно многократно использовать в качестве аккумулялиторов водорода.

Для решения прикладных задач аккумулялирования водорода должны соответствовать ряду требований, среди которых наиболее значимы следующие:

- 1) обратимость гидрирования;
- 2) содержание водорода;
- 3) “рабочие” температура и давления водорода;
- 4) высокие скорости гидрирования и дегидрирования;

* Материалы IV Международной конференции “Фундаментальные основы механохимических технологий”, 25–28 июня 2013 г., Новосибирск

- 5) легкая активация;
- 6) устойчивость к примесям, содержащимся в водороде;
- 7) стабильность при циклировании;
- 8) безопасность;
- 9) цена.

Ключевыми параметрами, как правило, считаются водородная емкость, рабочая температура и скорость поглощения и выделения водорода при рабочей температуре.

Основная и пока нерешенная проблема, связанная с хранением водорода в металлах, интерметаллидах и сплавах на их основе, – отсутствие системы, которая обладает высокой водородной емкостью при температуре и давлении водорода, близких к нормальным условиям ($0 \leq T, ^\circ\text{C} \leq 100$, $1 \leq P_{\text{H}_2}$, атм ≤ 10). Такая система могла бы способствовать решению многих практических задач [2]. Водородная емкость гидридов, способных выделять водород с высокой скоростью при температуре, близкой к комнатной, как правило, не превышает 2 мас. % H, а гидриды с высокой водородной емкостью при комнатной температуре имеют слишком низкие равновесные давления водорода [3].

Можно выделить два принципиальных направления исследований по улучшению сорбционных характеристик аккумуляторов водорода. Первое – это разработка методов, позволяющих оптимизировать кинетические параметры гидрирования и дегидрирования уже известных металлических фаз, обратимо поглощающих водород. Второе направление заключается в изменении термодинамических характеристик систем металл – водород с целью приведения параметров диаграмм “давление – температура – состав гидридной фазы” (P – T – C диаграмм) к желаемым значениям. И наиболее радикальный путь в этом направлении – поиск новых соединений, способных поглощать и выделять водород в больших количествах при невысоких температурах.

Как показывает многолетний опыт исследований, межахимические методы очень эффективны для развития обоих этих направлений [4–7]. В данной статье основные межахимические подходы к созданию материалов для хранения водорода рассматриваются преимущественно на примере магниевых систем, которые перспективны с точки зрения их водородной емкости,

но имеют ряд существенных ограничений в практическом использовании.

Теоретическое содержание водорода в гидриде магния одно из самых высоких (7.6 мас. %), в то же время для него характерны относительно высокая термическая стабильность (равновесное давление водорода, равное 0.1 МПа, достигается при температуре ~ 550 К), недостаточно высокие скорости гидрирования и дегидрирования, длительный процесс активации, а также неполное превращение магния в гидрид, что на практике значительно снижает содержание водорода. Попытки улучшить эти характеристики были предприняты многими исследователями.

УЛУЧШЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МАГНИЯ С ВОДОРОДОМ

Особенности взаимодействия магния с водородом

К настоящему времени установлено, что лимитирующей стадией поглощения (выделения) водорода магнием является диссоциативная адсорбция (рекомбинация и десорбция) водорода на металлической поверхности [8]. Это объясняет длительные индукционные периоды при первом гидрировании магния, поверхность которого покрыта слоем оксида, на котором диссоциативная адсорбция водорода не происходит, и кинетика первого гидрирования определяется динамикой разрушения оксидной пленки [9]. Как правило, для достижения наибольших скоростей поглощения и выделения водорода необходимо провести так называемую активацию – несколько циклов гидрирования-дегидрирования, в течение которых формируется микроструктура магния.

Зародыши гидрида магния образуются на поверхности магния, и с их ростом частицы магния покрываются плотным слоем гидрида, который препятствует дальнейшему поглощению водорода. Как следствие, не удается достичь полного превращения магния в гидрид; обычно в первом цикле гидрирования степень превращения не превышает 0.9, а в последующих – 0.6–0.7 [10].

Для увеличения скоростей гидрирования и дегидрирования необходимо использовать катализатор, ускоряющий процесс диссоци-